

SÉRIE A, N° 838
N° D'ORDRE :
1636.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. André DETŒUF.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MONOCHLORURÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1920, devant la Commission d'Examen.

MM HALLER, *Président.*
A. LEDUC, *Examinateurs.*
BLAISE, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. André DETCŒUF.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MONOCHLORURÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1920, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*
A. LEDUC, *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1920

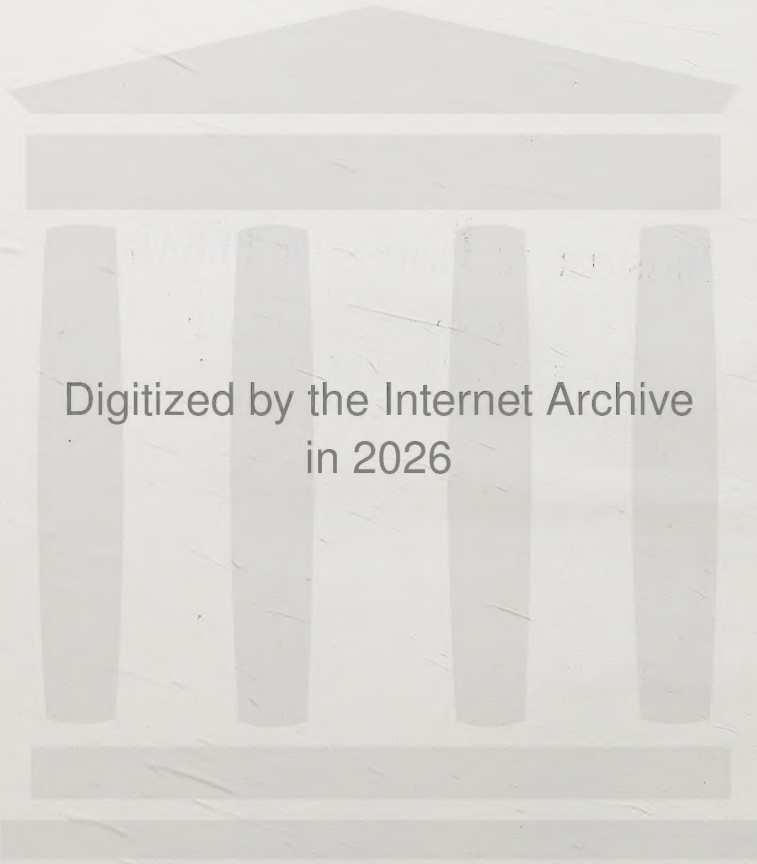
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	F. HOUSSAY, Professeur.	Zoologie.
Professeurs honoraires	P. PUISEUX. VÉLAIN. BOUSSINESQ.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anat., Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
Professeurs.....	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. del'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	N.....	Physique théor., et Physique céleste.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs adjoints...	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.)
	PÉREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres orga- nisés).
	N.....	Minéralogie.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

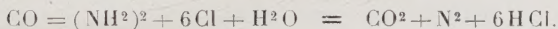
CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DE LA MONOCHLORURÉE

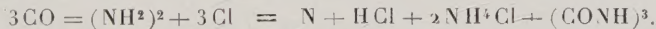
INTRODUCTION.

On sait depuis longtemps que le chlore réagit sur l'urée en solution aqueuse pour la décomposer en acide carbonique et azote d'après la réaction :



Les hypochlorites alcalins réagissent de la même façon, et cette réaction a été appliquée pour la première fois par Lecomte au dosage de l'urée, en effectuant la mesure de l'azote dégagé.

Si, opérant dans des conditions différentes, on dirige un courant de chlore sec sur l'urée chauffée au voisinage de son point de fusion, on obtient alors une réaction complexe, décrite d'abord par Wurtz ⁽¹⁾, dans laquelle il se forme de l'acide cyanurique, de l'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique :



Laurent et Gerhardt ⁽²⁾ ont d'ailleurs montré en même temps que Wurtz qu'on obtient en outre, dans cette réaction, de l'amméline $\text{C}^3\text{N}^1\text{O}^2\text{H}^1$ et de l'ammélide $\text{C}^3\text{N}^3\text{OH}^3$.

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. XXIV, 1847, p. 436.

⁽²⁾ *Ann. Ch. Phys.*, 3^e série, t. XIX, 1847, p. 94.

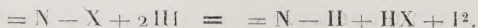
Plus récemment, Lemoult reprenant l'étude de cette réaction en vue de préparer l'acide cyanurique a montré qu'on peut obtenir une augmentation du rendement en acide cyanurique en précipitant les eaux mères par le sulfate de cuivre ammoniacal et en régénérant ensuite l'acide par l'acide azotique bouillant; il a de plus isolé du produit de la réaction les composés signalés par Laurent et Gerhardt.

C'est également en préparant, en collaboration avec M. Béhal, l'acide cyanurique, qu'il nous est apparu que la réaction du chlore sur l'urée fondue, si brutale et si différente de celle du chlore sur l'urée aqueuse, ne devait être que la résultante d'une action plus simple aboutissant en première analyse à des dérivés de substitution de l'urée à l'azote.

A cette même époque, Chattaway ⁽¹⁾ annonça précisément la production de dichlorurée symétrique par action du chlore sur l'urée en solution aqueuse refroidie.

Chattaway, se basant sur ce que, dans la réaction de l'urée sur les hypochlorites alcalins en présence d'un excès d'alcali, une petite quantité d'azote n'est pas dégagée, remarqua que si l'on opère à froid avec une solution d'hypochlorite acidifiée par l'acide acétique, c'est-à-dire en réalité avec une solution d'acide hypochloreux, il n'y a aucun dégagement gazeux, de même que si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution d'urée refroidie, acidifiée par l'acide acétique.

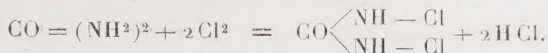
Dans ces deux cas, un dérivé chloré à l'azote s'est produit, car on peut, après départ du chlore ou de l'acide hypochloreux en excès, appliquer la réaction du déplacement de l'iode de l'acide iodhydrique :



Ce composé, halogéné à l'azote, est moins soluble dans l'eau que l'urée et cristallise quand on fait passer rapidement un courant de chlore en excès dans une solution dans 4 parties d'eau d'urée refroidie vers — 10°.

(1) *Tr. Chem. Soc.*, 1909, p. 129 et 464.

C'est un dérivé dichloré formé d'après la réaction



D'après Chattaway, seul ce dérivé était stable, on ne pouvait aller plus loin dans la substitution, ce qui devait être dû à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, des composés tri ou tétrasubstitués, dès leur formation.

Quant à la monochlorurée, bien que sa formation fût envisagée, on n'avait pu l'isoler.

La dichlorurée avait pour propriété essentielle de mettre en liberté l'iode de l'acide iodhydrique en régénérant l'urée, c'est-à-dire de fonctionner comme source d'acide hypochloreux; mais en solution aqueuse et surtout acide, elle se décomposait rapidement par hydrolyse en chlorure d'azote, acide carbonique, azote et chlorure d'ammonium.

Le détail de la réaction de préparation de l'acide cyanurique dont j'entrepris l'étude avec M. Béhal nous amena à isoler, des produits de cette réaction, un dérivé monochloré de l'urée à l'azote. Nous pûmes le préparer à l'état de pureté en le faisant cristalliser. On l'obtenait au moyen d'une solution très concentrée provenant de l'action du chlore à froid sur l'urée en présence de très peu d'eau ⁽¹⁾.

Cette monochlorurée déplaçait, comme la dichlorurée de Chattaway, l'iode de l'acide iodhydrique et avait sur elle l'avantage d'être infiniment plus stable en solution aqueuse.

Il y avait donc là une source d'acide hypochloreux naissant comme, puisqu'elle permettait d'obtenir des solutions à un titre cherché et en tous cas d'une concentration beaucoup plus élevée que les solutions d'acide hypochloreux libre. C'était de plus un réactif très doux, puisqu'il ne dégagait son acide hypochloreux qu'au contact des corps susceptibles d'en subir l'action.

Etudier l'action de ce réactif sur diverses fonctions, en particulier sur les fonctions carbure éthylénique, cétone, aldéhyde, tel a donc été le but que je me suis proposé.

Dans l'action sur les carbures éthyléniques, on pouvait prévoir

⁽¹⁾ BÉHAL et DETÈUF, *C. R. Acad. Sc.*, t. 133, 1911, p. 681.

que la chlorurée aurait un rôle additif, l'acide hypochloreux se fixant simplement sur la double liaison.

Dans l'action sur les cétones, la chlorurée devait vraisemblablement agir comme substituant, le chlore remplaçant un atome d'hydrogène d'un carbone contigu à la fonction cétonique.

Dans l'action sur les aldéhydes, sans qu'on pût le prévoir, la chlorurée se fixait molécule à molécule pour donner des combinaisons complexes.

Ces trois rôles distincts de la chlorurée ont effectivement pu être mis en évidence et sont exposés sous une forme générale dans ce qui suit.

Je n'ai étudié en détail dans ce travail que l'action de la chlorurée sur divers carbures éthyléniques des séries acyclique et cyclique.

Cependant, comme je me suis servi occasionnellement de l'action de la chlorurée sur les cétones pour obtenir quelques cétones chlorées que j'ai eu à comparer à des produits analogues dérivés de l'action du même réactif sur les carbures, je décrirai les résultats relatifs à ces composés.

Je me propose d'ailleurs de compléter par des travaux ultérieurs l'ensemble de ces recherches sur les fonctions cétonique et aldéhydique.

J'ai divisé ce travail en deux Parties :

Première Partie. — J'y décris dans un premier Chapitre la préparation du réactif à la fois à l'état de pureté et tel qu'il est préférable de l'obtenir en vue de son utilisation ultérieure.

Dans un second Chapitre j'expose la mise en œuvre de la chlorurée sur les fonctions éthylénique, cétonique, aldéhydique, en décrivant les méthodes générales de préparation et d'isolement des produits obtenus.

Deuxième Partie. — Elle comprend deux Chapitres :

Le premier traite de l'action de la chlorurée sur divers carbures éthyléniques acycliques, ce qui conduit à l'obtention de monochlorhydrines d' α -glycols aliphatiques. J'y détermine la constitution de ces chlorhydrines et j'étudie l'action des réactifs susceptibles d'enlever les éléments de l'acide chlorhydrique en vue de la formation soit d'oxydes d'éthylène, soit de cétones, soit de glycols.

Le deuxième Chapitre est relatif à l'étude des mêmes réactions appliquées à quelques carbures de la série cyclique.

Enfin, des conclusions générales résument les résultats obtenus.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le Professeur Béhal, à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris. A ce Maître, à qui m'unissent les liens de la parenté, à qui je dois d'avoir été orienté vers les études chimiques, et qui sut me donner le goût de ces études, je tiens à adresser ici l'expression de mon affectueuse reconnaissance.



PREMIÈRE PARTIE.

Ainsi que je l'ai dit, je me suis proposé d'étudier dans ce travail l'action de l'acide hypochloreux naissant fourni par la chlorurée sur les fonctions carbure éthylénique, aldéhyde, cétone, en décrivant plus spécialement les produits obtenus avec les carbures éthyléniques.

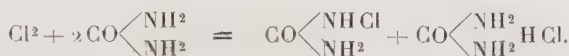
Je décrirai d'abord la préparation du réactif.

CHAPITRE I.

OBTENTION DE LA CHLORURÉE.

Je rappelle que le procédé de préparation consiste dans l'action du chlore, sur l'urée vers 0°, en présence d'une petite quantité d'eau.

La réaction est la suivante :



Il y a liquéfaction de la masse et la monochlorurée est isolée du mélange, par cristallisation, en refroidissant à l'aide du chlorure de méthyle.

Le chlore a été préparé par la méthode de Graebe, c'est-à-dire par l'oxydation permanganique de l'acide chlorhydrique en solution concentrée, méthode qui a l'avantage de permettre de doser approximativement la quantité d'halogène à produire.

Le gaz était simplement lavé à l'eau pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique entraîné. Il barbotait dans l'urée additionnée d'eau (24^g pour 2^{mol} ou 120^g d'urée); le flacon contenant l'urée était refroidi extérieurement par de la glace.

L'opération était poursuivie jusqu'à augmentation de poids d'environ 65^g (calculé 71^g) pour le flacon contenant l'urée.

Au delà de cette limite, en effet, le rendement diminue par suite d'une réaction plus profonde, qui paraît consister dans l'oxydation d'une partie de la chlorurée formée, car il y a à la fois dégagement d'azote et d'acide carbonique. On faisait cristalliser la chlorurée par refroidissement prolongé à l'aide du chlorure de méthyle, puis le produit était simplement essoré et exprimé à la presse dans du papier. Dans ces conditions, une petite quantité du chlorhydrate d'urée formé dans la réaction était retenue dans le produit, ce qui

le rendait acide à la phtaléine; j'indiquerai plus loin le rôle de cette acidité.

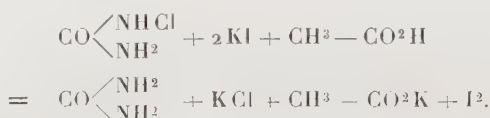
Le rendement était d'environ 50 pour 100 de la théorie.

La monochlorurée ainsi obtenue relativement sèche était mise immédiatement à dissoudre dans environ 5 fois son poids d'eau froide.

La dissolution lente à se faire était activée par un broyage préalable au mortier avec une petite quantité d'eau.

On procédait alors au titrage de la solution, titrage portant à la fois sur la teneur en chlorurée et sur la teneur en chlorhydrate d'urée.

Le titrage de la chlorurée était fait comme j'en ai indiqué avec M. Béhal ⁽¹⁾ par la mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide acétique; dans ces conditions, une molécule de chlorurée déplace deux atomes d'iode titrables directement par l'hyposulfite de soude, d'après la réaction suivante :



Le titrage du chlorhydrate d'urée se faisait directement à la soude décimale en présence de phtaléine.

Pour des motifs exposés plus loin, on s'arrangeait alors pour que la teneur en chlorhydrate d'urée fût d'environ le dixième de celle de la monochlorurée. On ajoutait à cet effet la quantité suffisante d'une solution connue de chlorhydrate d'urée ou, si celui-ci était déjà en excès, on neutralisait cet excès à l'aide d'une solution titrée de soude.

Finalement, on opérait donc avec une solution de chlorurée au cinquième environ, soit approximativement au dixième en acide hypochloreux.

Comme dans mon travail je n'avais pas besoin de chlorurée pure et afin d'abrèger, dans la mesure du possible, la longueur de l'opération précédente qui exigeait la cristallisation de la chlorurée à basse température, je me suis efforcé de supprimer cette sépa-

(1) BÉHAL et DETÈUF, *C. R. Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 681.

ration et d'obtenir de premier jet une solution de chlorurée prête à l'emploi.

J'ai pour cela opéré en présence de marbre qui absorbe dès sa formation l'acide chlorhydrique; en outre, cette manière d'opérer a l'avantage de régénérer la moitié de l'urée à l'état libre et de permettre par suite de pousser la chloruration aussi loin qu'on le désire.

Voici, avec cette modification, la méthode exacte à laquelle je me suis arrêté.

On prend :

Urée.....	120 ^g
Marbre.....	60
Eau distillée.....	60

On place le tout dans un flacon à barbotage, lui-même entouré de glace. On fait passer le chlore produit par une source quelconque, ou même le chlore du commerce livré en bombes, jusqu'à augmentation de poids d'environ 65^g. Cette augmentation de poids correspond à une absorption du chlore qui tend à devenir difficile même par agitation. L'opération dure environ 4 heures. On étend à ce moment la masse à environ 300^{cm³} avec de l'eau et l'on filtre pour séparer le marbre en excès. La liqueur est alors titrée en chlorurée suivant la méthode habituelle. Les proportions ci-dessus donnent généralement une teneur en chlorurée de 200^g par litre, soit une solution au $\frac{4}{5}$ analogue à celle obtenue par la méthode précédente, à cette différence près, qu'elle n'est pas acide à la phtaléine.

Il faut signaler cependant que, si on le désire, on peut, en opérant comme ci-dessus, préparer aisément une solution à 40 pour 100 en chlorurée, soit à 20 pour 100 en acide hypochloreux.



CHAPITRE II.

MISE EN ŒUVRE DE LA CHLORURÉE SUR DIVERSES FONCTIONS.

I. — Sur la fonction éthylénique.

(OBTENTION DE CHLORHYDRINES.)

L'action de la chlorurée sur les liaisons éthyléniques en présence de l'eau résulte normalement des deux équations suivantes :



l'acide hypochloreux formé par hydrolyse dans le premier temps se fixe dès sa formation sur la double liaison, en donnant des chlorhydrines.

Pour réaliser cette action, la solution obtenue par la méthode primitive était introduite dans un flacon et additionnée de carbure non saturé en proportion équimoléculaire à la quantité de chlorurée mise en œuvre avec un excès de carbure d'environ $\frac{1}{40}$, et le tout était brassé à l'agitateur mécanique.

On suivait la marche de l'opération par le titrage iodométrique de la chlorurée restante. On arrêtait quand la libération d'iode ne se faisait plus qu'à l'état de traces, ou quand la quantité de chlorurée restante devenait stationnaire. Jamais il n'a été constaté de dégagement gazeux. J'indiquerai à l'étude de chaque corps la marche particulière de l'opération.

Je dois cependant signaler de suite que l'action de la chlorurée est avant tout sous la dépendance de l'acidité du milieu, bien qu'elle soit également influencée par la structure du corps mis en présence et par ses constantes physiques (en particulier solubilité et densité).

Influence de l'acidité. — Si l'on opère avec une solution de chlorurée pure, c'est-à-dire parfaitement neutre telle qu'on l'obtient soit par dissolution d'une chlorurée lavée plusieurs fois à l'eau

distillée, soit par la seconde méthode que j'ai décrite, c'est-à-dire par neutralisation avec le marbre, on constate qu'en mettant cette solution en présence d'un carbure éthylénique, la réaction est nulle au début; elle se produit peu à peu, mais reste toujours très lente et incomplète. On constate également que, dès la mise en train de la réaction, le milieu a repris une légère acidité. Il apparaissait donc que dans ces réactions l'acidité du milieu était utile, sinon nécessaire, pour permettre l'entrée en jeu, sous forme d'acide hypochloreux, du chlore de la chlorurée.

Afin de déterminer le rôle de cette acidité, j'ai fait plusieurs expériences, l'une avec une solution de chlorurée aussi neutre que possible, les autres avec des solutions chlorurées renfermant des teneurs progressivement croissantes en chlorhydrate d'urée.

Ces expériences ont porté sur le caprylène dont la vitesse de réaction n'est pas trop rapide.

Voici les résultats de quatre expériences où les teneurs en chlorhydrate d'urée sont exprimées par rapport à la chlorurée :

Solution.	Chlorhydrate d'urée.
N° 1.....	0 de la chlorurée
N° 2.....	$\frac{1}{20}$ »
N° 3.....	$\frac{1}{10}$ »
N° 4.....	$\frac{1}{5}$ »

La teneur des solutions en chlorurée était d'une molécule par litre.

J'indique dans le Tableau ci-dessous les pourcentages de chlore actif disparu pour chacune des solutions, à des intervalles de temps déterminés : les dosages ont été faits par la méthode iodométrique précédemment indiquée.

Quantités de chlore disparu (pour 100).

Expériences.....	I.	II.	III.	IV.
Chlorhydrate d'urée.....	0.	$\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{10}$.	$\frac{1}{5}$.
3 heures.....	6	26	48	50
5 »	10	46	54	56
7 »	12	56	66	68
23 »	20	84	90	92
31 »	24	86	92	94
54 »	28	90	96	98
71 »	30	92	98	100

De l'examen de ce Tableau, il ressort que la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la teneur en chlorhydrate d'urée, c'est-à-dire que l'acidité du milieu est plus forte. Toutefois, si cette acidité excède un dixième (expérience III), l'accroissement de la vitesse est très faible par rapport à l'augmentation de cette acidité. D'autre part, si l'on a une forte teneur en chlorhydrate d'urée, l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'urée réagit sur l'acide hypochloreux libéré par la chlorurée et il y a production de chlore naissant, d'après l'équation



Ce chlore se fixe sur les liaisons non saturées en donnant des dérivés dichlorés qui souillent la chlorhydrine obtenue. Pour cette raison, j'ai toujours utilisé, dans les réactions faites en suivant la méthode primitive, une acidité d'au plus un dixième exprimée en chlorhydrate d'urée, acidité qui, tout en donnant une vitesse convenable, réduisait à une quantité négligeable la présence du dérivé dichloré.

Enfin on pouvait expliquer la marche de la réaction dans le cas d'une acidité primitive nulle, par ce fait que si le milieu est réellement neutre au début de l'opération, il ne tarde pas à s'acidifier. La chlorurée en solution neutre s'hydrolyse en effet peu à peu. Un peu de l'acide hypochloreux naissant oxyde l'urée et est ramené à l'état d'acide chlorhydrique, qui suffit à amener la marche lente de l'opération.

J'ai reconnu depuis, avec l'emploi de la dernière méthode de préparation de la chlorurée, que l'acidité du milieu n'avait pas besoin d'être chlorhydrique pour assurer la marche de la réaction et j'utilise actuellement l'acide acétique. Non seulement un excès de réactif n'a pas, comme pour l'acide chlorhydrique, l'inconvénient de donner des produits secondaires dichlorés, mais il facilite le mélange du carbure avec la solution de chlorurée et accroît par là la vitesse de réaction en jouant le rôle de dissolvant.

Une teneur en acide acétique de 50^g par litre donne généralement de bons résultats.

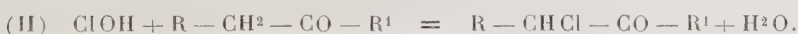
Isolement des chlorhydrines. — Les chlorhydrines formées sont généralement plus lourdes que l'eau. La réaction terminée, on

décante la partie inférieure et l'on épuise la solution aqueuse à diverses reprises avec l'éther. La partie décantée est alors réunie à l'éther. L'éther est lavé au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau, et enfin séché sur le sulfate de sodium anhydre. Le résidu de l'évaporation de l'éther est rectifié dans le vide, les chlorhydrines se décomposant généralement à la pression ordinaire. Il est important que le produit soumis à la rectification soit bien sec, car les chlorhydrines se décomposent aisément au contact de l'eau (Krassuki) ⁽¹⁾. On recueille d'abord l'excès de carbure mis en œuvre, puis la chlorhydrine; il reste dans le ballon un peu de dérivé dichloré, dont on ne peut éviter complètement la formation. Les rendements sont généralement bons et voisins de 80 pour 100.

II. — Sur la fonction cétone.

(OBTENTION DE CÉTONES CHLORÉES).

L'action de la chlorurée sur la fonction cétone a pour résultat la formation de cétones chlorées; l'acide hypochloreux naissant agit ici uniquement comme réactif chlorurant d'après les équations



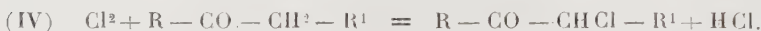
Voici comment on doit opérer : on prend une solution aqueuse de chlorurée parfaitement titrée, et on la met en contact avec la cétone en quantité supérieure d'un dixième à la quantité moléculaire. On agite mécaniquement. On titre de temps à autre, par la méthode à l'iodure de potassium, le chlore actif restant, et quand celui-ci est devenu nul ou fixe, on arrête l'agitation. On sépare de l'eau la partie huileuse, au besoin en la rassemblant avec un peu d'éther. On épuise d'autre part à l'éther la liqueur aqueuse. On réunit les liqueurs éthérées, on lave au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau et l'on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide.

On peut également dans certains cas faire avec avantage un entraînement préalable à la vapeur d'eau de la partie huileuse

⁽¹⁾ *Journal des russischen physikalisch chemischen Gesellschaft*, t. XXXIV, p. 287.

décantée, afin d'en séparer la cétone qui n'a pas réagi et, dans ce cas, c'est le résidu de l'entraînement seul qui est réuni au produit d'épuisement à l'éther de la liqueur aqueuse.

On peut d'ailleurs, comme précédemment, favoriser la réaction en opérant en milieu légèrement acétique qui homogénise le mélange et augmente la vitesse d'absorption du chlore, mais un point important à noter est que la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique est indispensable pour que la réaction se produise normalement. Si cette condition n'est pas remplie, la réaction ne tarde pas à s'arrêter; on peut expliquer ce fait en admettant que cet acide entre en réaction avec l'acide hypochloreux naissant; il y a production de chlore qui agit sur le corps en présence en régénérant l'acide chlorhydrique; dans cette hypothèse, la réaction représentée par l'équation (II) plus haut devrait être exprimée par les deux équations ci-dessous :



En pratique, pour une solution de chlorurée à environ 200^g par litre, on peut utiliser les proportions suivantes d'acides pour 1 litre :

Acide acétique.....	56 ^g
Acide chlorhydrique concentré.....	10 ^g

Les rendements sont assez variables, ils vont de 25 à 80 pour 100 suivant le produit mis en œuvre. L'abaissement du rendement provient généralement d'une oxydation de l'urée elle-même, oxydation qui s'accompagne de la production de gaz carbonique et d'azote avec destruction d'une quantité proportionnelle d'acide hypochloreux.

III. — Sur la fonction aldéhyde.

(OBTENTION DE COMBINAISONS COMPLEXES.)

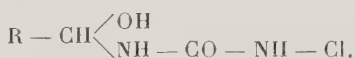
Si l'on met en présence une solution aqueuse de chlorurée et une aldéhyde à la température ordinaire, on ne tarde pas à voir le mélange laisser déposer un produit solide et même se prendre en masse. Si l'aldéhyde est suffisamment soluble dans l'eau, il y a échauffement rapide de la solution et l'on doit parfois modérer au début la réaction en refroidissant sous un courant d'eau. Si

l'aldéhyde est peu soluble, la réaction est alors beaucoup plus lente, mais on peut la rendre plus rapide en opérant en présence d'un solvant tel que l'acide acétique.

Pour préparer le plus aisément ces combinaisons, on met la solution préalablement titrée de chlorurée dans un flacon bouché, et l'on y introduit l'aldéhyde en quantité moléculaire diminuée d'un dixième de façon à être en présence d'un petit excès de chlorurée. On ajoute, s'il y a lieu, de l'acide acétique pour favoriser la réaction. On agite d'abord modérément (en refroidissant si l'échauffement est trop grand), puis plus activement à l'agitateur mécanique. La combinaison solide se forme et l'on suit, par des prélèvements, la disparition progressive de la chlorurée. Quand le titre en chlorurée reste stationnaire, on arrête l'agitation et laisse reposer 24 heures. Après quoi, on essore le produit solide, on lave à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne renferme plus de chlore, on sèche et l'on termine par un lavage à l'éther sur le produit séché. Les produits ainsi formés sont généralement insolubles dans tous les dissolvants : on ne peut donc les faire cristalliser. Cependant, bien lavés et purifiés, ils peuvent servir à la caractérisation des aldéhydes.

Les rendements sont très bons et en opérant comme il est recommandé, avec un excès de chlorurée, on peut précipiter toute l'aldéhyde contenue dans la solution.

La constitution des produits ainsi obtenus est vraisemblablement de la forme



C'est du moins à cette formule que correspondent les déterminations de chlore et d'azote faites sur ces composés. D'autre part, par hydrolyse en milieu acide, il y a régénération partielle de l'aldéhyde, une grande partie de celle-ci s'altérant sous l'influence de l'acide hypochloreux mis simultanément en liberté dans cette hydrolyse.

Il faut remarquer que dans cette action de la chlorurée sur la fonction aldéhyde, à l'inverse de ce qui se passe pour les fonctions précédentes, la molécule de chlorurée entre totalement en combinaison; par suite il n'est pas nécessaire que le milieu soit acide pour

que la réaction s'effectue, ce qui est indispensable pour les fonctions carbure éthylénique et cétone qui ne mettent en jeu que l'acide hypochloreux de la chlorurée; ici un milieu neutre tend au contraire à éviter la formation de réactions secondaires provenant de l'oxydation par l'acide hypochloreux d'une partie de l'aldéhyde en présence.

Dans ce qui suit, j'exposerai en détail les résultats obtenus dans l'action de la chlorurée sur différents corps acycliques et cycliques possédant des fonctions carbure éthylénique.



DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE LA CHLORURÉE SUR LA FONCTION ÉTHYLÉNIQUE.

Ainsi que je l'ai indiqué, j'ai appliqué la méthode précédente d'action de la chlorurée sur la fonction éthylénique dans les deux séries acyclique et cyclique; j'exposerai ces résultats en deux Chapitres différents.

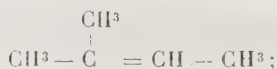
CHAPITRE I.

MONOCHLORHYDRINES DE QUELQUES α -GLYCOLS ALIPHATIQUES.

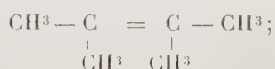
Je rappelle que la chlorurée réagit sur les carbures éthyléniques pour donner à côté d'un peu d'éther dichlorhydrique les monochlorhydrines correspondant aux carbures.

J'ai choisi dans la série des carbures éthyléniques, me servant de point de départ, ceux qui différaient soit par la position de la liaison éthylénique dans la chaîne, soit par la substitution plus ou moins avancée des carbones porteurs de la fonction. Mes expériences ont porté sur les carbures suivants avec lesquels je me suis efforcé de réaliser les types différents de constitution, susceptibles de se rencontrer parmi les carbures éthyléniques :

Amylène (triméthyléthylène)



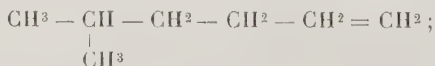
Tétraméthyléthylène



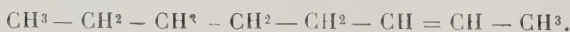
β -Hexylène (hexène-2.3)



Isoheptylène (méthyl-2-hexène-5)



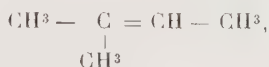
Octylène (octène-2.3)



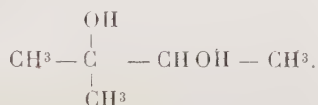
MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL AMYLÉNIQUE $C_5H_{11}OCl$.

I. — Préparation.

J'ai eu en vue la fixation de l'acide hypochloreux naissant sur l'amylène ou triméthyléthylène de formule



fixation qui devait conduire à l'obtention d'une monochlorhydrine de l'amylglycol :



Bauer ⁽¹⁾, le premier, entrevit une chlorhydrine qu'il obtint en faisant réagir l'acide chlorhydrique aqueux sur l'amylglycol, mais ne l'isola pas.

Carius ⁽²⁾, appliquant à l'amylène sa méthode de fixation de l'acide hypochloreux en solution aqueuse sur les carbures éthyléniques, obtint avec une solution d'acide hypochloreux à 1 pour 100 une chlorhydrine bouillant vers 155°.

Eltékoff ⁽³⁾ reprit et confirma les travaux de Carius.

Mokiewsky ⁽⁴⁾ obtint cette chlorhydrine comme produit accessoire dans l'action de l'acide hypochloreux sur les produits de décomposition du térébenthène par la chaleur.

Krassousky ⁽⁵⁾ la prépara par la méthode de Carius avec un rendement de 60 pour 100 et indiqua comme point d'ébullition 140°-142°.

Enfin, Fourneau et Tiffeneau ⁽⁶⁾ réalisèrent la préparation de ce composé par action du bromure de méthylmagnésium sur

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 50, 1860, p. 500.

(2) *Liebig's Ann.*, t. 126, 1863, p. 199.

(3) *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XIV, 1882, p. 350.

(4) *Ibid.*, t. XXX, 1898, p. 885.

(5) *Centralblatt*, 1901, (I), p. 996.

(6) *C. R. Acad. Sc.*, t. 145, 1907, p. 439.

l' α -chlorobutanone; ils indiquèrent pour sa densité 1,053 à 0° et pour son point d'ébullition 141°.

L'amylène dont je suis parti est le triméthyléthylène obtenu par déshydratation de l'alcool amylique tertiaire. Son point d'ébullition était : 39° sous 750^{mm}.

Sa densité à 0° : $d_0 = 0,685$.

Son indice de réfraction : $N_{18} = 1,39119$.

Ces constantes correspondaient sensiblement à l'amylène pur dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$d_0 = 0,68499;$$

$$\text{Eb.} = 36^{\circ}\text{--}38^{\circ} \text{ sous } 760^{\text{mm}}.$$

J'ai opéré d'après le procédé indiqué plus haut avec les quantités suivantes :

Solution acide aqueuse de chlorurée à 90 ^g par litre.....	1050 ^{cm} ³
Amylène (P. M. = 70).....	77 ^{cc}

L'acidité exprimée en chlorhydrate d'urée était de 9^g par litre.

On ajoute peu à peu l'amylène à la solution de chlorurée en agitant. On ferme hermétiquement.

La réaction est extrêmement vive et le mélange s'échauffe fortement. Après 2 heures et demie d'agitation, on constate que tout l'acide hypochloreux a disparu : l'addition d'iode de potassium acétique ne détermine en effet la mise en liberté de l'iode qu'à l'état de trace.

Le Tableau suivant indique les temps et les quantités de chlorurée transformées :

Temps.	Quantités pour 100.
10 minutes.....	49
20 » 	74
30 » 	85
50 » 	93
90 » 	98
120 » 	99

La vitesse de réaction est ici considérable, sous l'influence de l'acidité du milieu, puisque près de la moitié du produit a été transformée en dix minutes.

Quand la chlorurée a disparu, l'amylène qui surnageait primiti-

vement la solution est précipité au fond du flacon sous forme d'huile. On décante et la liqueur aqueuse est épuisée à l'éther en assez grande quantité, la chlorhydrine étant assez soluble dans l'eau. On réunit ensuite la partie huileuse à l'éther et on lave les liqueurs étherées au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus alcaline; on sèche l'éther sur du sulfate de soude anhydre, puis on évapore. Le résidu pèse 117^g, il atteint en rendement brut 90 pour 100 du rendement théorique.

Ce résidu est distillé une première fois dans le vide. Une deuxième rectification donne un produit bouillant à 43°-45° sous un vide de 15^{mm} et à la pression ordinaire à 139°-141°. Le poids de la portion 139°-141° est de 85^g.

Le rendement en produit pur atteint 70 pour 100 du rendement théorique.

Dosage du chlore (Méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g ,4417	
Poids de AgCl.....	0 ^g ,5149	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁵ H ¹¹ OCl.
Cl pour 100.....	28,82	28,97

Constantes physiques.

Densité (Méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725 ^g
» » à 0°.....	1,8641
» » à 15°.....	1,8424

$$\frac{d_{15}}{d_4} = 1,039; \quad \frac{d_0}{d_4} = 1,051.$$

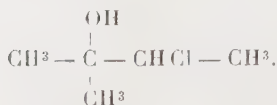
Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$\text{Déviation à } 19^\circ = 47^\circ, 22; \quad N_{19} = 1,4444.$$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 - 2} \times \frac{M}{D} = 31,43 \quad (\text{calculé } 31,58).$$

II. — Constitution.

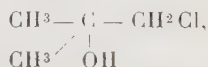


Depuis qu'en 1875 Markonikoff ⁽¹⁾ a énoncé, contrairement à ce que pensait Henry ⁽²⁾, que dans la fixation de l'acide hypochloreux sur les carbures éthyléniques l'oxyhydrile se porte généralement sur le carbone le moins hydrogéné, plusieurs faits sont venus apporter confirmation à cette assertion.

Markonikoff, ayant démontré ce fait pour le propylène, attribuait cependant encore à la chlorhydrine de l'isobutylène la formule suivante :



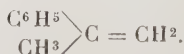
Krassousky ⁽³⁾, reprenant la question, montra d'abord que l'isobutylène fournit en majeure partie la chlorhydrine :



puis adopta une formule analogue pour la chlorhydrine du triméthyléthylène.

Michael ⁽⁴⁾ effectua ultérieurement les mêmes recherches et arriva aux mêmes conclusions.

Tiffeneau ⁽⁵⁾, ces dernières années, confirma la règle avec le phénylméthyléthylène :



J'ai repris la démonstration de l'exactitude de cette assertion

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 431, p. 668, 728 et 776.

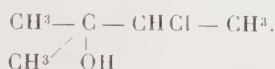
⁽²⁾ *Berichte*, t. XXVI, p. 23.

⁽³⁾ *J. Soc. phys. chim.*, 1900, t. XXXII, p. 84; t. XXXIII, p. 26.

⁽⁴⁾ *Journ. fur prakt. Chemie*, t. LXIV, p. 102.

⁽⁵⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 434, p. 774.

pour la chlorhydrine de l'amylène qui, d'après ce qui précède, doit répondre à la constitution suivante :



Cette constitution trouve déjà un premier point d'appui dans ce fait que cette chlorhydrine répond aux mêmes caractéristiques que celle obtenue par Fourneau à partir de la chlorobutanone, laquelle possède forcément la constitution ci-dessus.

Afin d'en acquérir une nouvelle certitude, j'ai tenté la déshydratation du produit que j'avais obtenu à l'aide de l'acide oxalique sec.

Chloroamylène :



A cet effet, j'ai chauffé au bain d'huile dans un ballon de Wurtz en montant lentement la température extérieure jusqu'à 130° :

Chlorhydrine amylénique.....	61 ^g (0 ^{mm} , 5)
Acide oxalique sec.....	30 ^g .

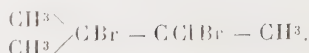
Il a distillé un produit passant à 85°-95° pendant qu'il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu a été lavé à l'eau jusqu'à ce que la réaction ne fût plus acide, séché sur du sulfate de sodium anhydre et distillé. Deux rectifications ont donné un produit passant à 94°-96°. Rendement : 35^g.

Le produit obtenu a été mis en contact 24 heures avec du bisulfite de soude destiné à éliminer la petite quantité de méthylisopropylcétone (éb. 95°) qui avait pu se former par suite du départ d'acide chlorhydrique et de la transformation de l'oxyde d'amylène transitoirement formé. La portion non combinée a été lavée à l'eau et redistillée. On a obtenu un produit bouillant bien à 95°. Poids : 22^g. Rendement : 42 pour 100.

Afin de comparer ce produit de déshydratation avec le chloroamylène déjà obtenu par Krassousky ⁽¹⁾ par action de l'anhydride phosphorique sur la même chlorhydrine, j'en ai fait le dérivé bibromé.

(1) *Annales de Chimie*, 7^e série, t. X, 1897, p. 381.

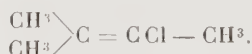
Bibromochloroamylène :



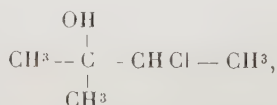
On a ajouté pour cela, directement et goutte à goutte, le brome en quantité théorique au chloroamylène (8^g pour 5^g,25 de chloroamylène) ; il s'est produit par refroidissement des cristaux qui ont été redissous dans l'alcool absolu et recristallisés en présence d'un peu d'eau. Ce corps au bloc se volatilise instantanément vers 140°. En tube ouvert il fond à 195°, en tube fermé à 198°, mais se sublime en partie sur la paroi supérieure du tube.

Il est identique comme point de fusion au dérivé bibromé obtenu par Krassousky.

Or, M. Béhal avait d'autre part préparé par action du pentachlorure de phosphore sur la méthylisopropylcétone un mélange de dérivés di- et monochlorés; ce dernier bouillant à 93°-95° ne pouvait répondre qu'à la formule



Krassousky ayant identifié son dérivé bibromé avec celui obtenu avec ce chloroamylène de Béhal, il en résulte qu'on peut en toute certitude considérer le chloroamylène que j'ai obtenu comme répondant à la même formule et attribuer par suite à la chlorhydrine d'où il dérive la formule suivante :

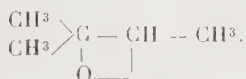


ce qui en fait le méthyl-2-chloro-3-butanol-2.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

Il m'a paru intéressant de reprendre l'action sur la chlorhydrine de réactifs susceptibles d'enlever les éléments de l'acide chlorhydrique de façon à préciser les conditions d'obtention à partir de ce produit, soit de l'oxyde d'éthylène, soit de la cétone.

a. ACTION DES ALCALIS FIXES. — *Oxyde d'amylène* :



Eltékow ⁽¹⁾ obtint le premier ce produit par action de la chlorhydrine sur la potasse alcoolique.

Fourneau et Tiffeneau ⁽²⁾ préconisent l'action de la potasse sèche pulvérisée sur la chlorhydrine en milieu étheré.

J'ai expérimenté l'un et l'autre de ces procédés.

J'ai en premier lieu fait agir la chlorhydrine sur une solution saturée à chaud de pastilles de potasse pure dans l'alcool absolu employée en léger excès.

On prend :

Potasse pure en pastilles	100 ^g
Alcool absolu.....	200 ^g

On chauffe au bain-marie, puis on titre la solution avec de l'acide chlorhydrique normal. On trouve que 1^{cm³} = 0^g,274 de KOH.

On prend alors :

Chlorhydrine amyénique.....	50 ^g
Solution alcoolique de potasse.....	90 ^{cm³} (calc. 83 ^{cm³})

On ajoute la chlorhydrine peu à peu : la réaction est instantanée, il y a échauffement et l'on termine par un chauffage d'une demi-heure au bain-marie. On dilue dans beaucoup d'eau, on sépare la couche surnageante qu'on rassemble avec un peu d'éther, sèche et rectifie.

Le produit bout mal et une portion assez faible (environ 15^g) passe de 70° à 80°; une partie importante de l'oxyde reste dans le mélange aqueux alcoolique. Le rendement ne dépasse pas 40 pour 100.

Suivant le procédé de Fourneau et Tiffeneau, j'ai agité pendant une journée :

Chlorhydrine amyénique.....	50 ^g
Éther.....	100 ^{cm³}
Potasse caustique en poudre.....	100 ^g

⁽¹⁾ *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 361.

⁽²⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 145, p. 439.

La solution étherée séparée par filtration est séchée et rectifiée. On obtient un produit bouillant bien à 75°-76°. Le point d'ébullition indiqué pour l'oxyde pur est de 74°-76°. Le poids obtenu est de 26g, ce qui correspond à un rendement de 75 pour 100.

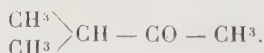
Dans l'un et l'autre cas je n'ai pas constaté la présence de cétone, à l'aide du bisulfite de soude, dans les produits de la distillation.

Or, dans ces deux procédés, le chlore de la chlorhydrine passe à l'état de chlorure de potassium.

Krassousky ⁽¹⁾ a émis cette idée que la production d'oxyde ou de cétone dépend de la réaction du milieu. Si le milieu est alcalin, on obtient de l'oxyde; si au contraire on procède à l'enlèvement du chlore par un oxyde tel que l'oxyde de plomb dont le chlorure est dissociable, le milieu a des tendances à devenir acide surtout à chaud et l'on obtient alors la formation de cétone. Ces conclusions ont été approuvées par Michael ⁽²⁾.

J'ai vérifié cette théorie de Krassousky.

b. ACTION DE L'OXALATE DE POTASSE. — Méthylisopropylcétone :



On prend :

Chlorhydrine de l'amylène.....	50 ^g
Oxalate de potasse séché et pulvérisé.....	75 ^g

On chauffe au bain d'huile dans un ballon de Wurtz; on réfrigère par le chlorure de méthyle les produits qui distillent. On maintient une heure le bain d'huile vers 150°, puis on distille. Il passe des produits condensables de 80° à 130°. On lave au carbonate de soude au $\frac{1}{10}$ pour enlever l'acide formique produit, puis à l'eau. On sèche sur le sulfate de soude anhydre et l'on rectifie. On obtient une portion abondante (environ 30g) bouillant à 95°-100° qui est identifiée au chloroamylène déjà décrit; ce produit s'est vraisemblablement formé par une réaction de déshydratation identique à celle qui se passe avec l'acide oxalique; il est mélangé d'un peu d'une cétone qui se combine au bisulfite de soude.

⁽¹⁾ *Journ. russ. phys. chem. Gessells.*, t. XXXIII, p. 791; t. XXXIV, p. 287.

⁽²⁾ *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXIV, p. 102.

J'en ai fait la semicarbazone.

On prend :

Cétone	2 ⁵
Chlorhydrate de semicarbazide.....	3
Acétate de soude cristallisé.....	4
Eau distillée.....	15

La semicarbazone cristallise immédiatement par agitation, onessore, lave à l'eau et à l'éther où elle est assez soluble. On fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Elle fond alors à 112°.

Or le point d'ébullition de la méthylisopropylcétone étant de 94°-95° et sa semicarbazone étant indiquée comme fondant à 110°, il est certain que je me trouvais en présence de cette cétone.

La production accessoire de cétone est ici conforme aux vues de Krassousky, puisque de l'acide oxalique est mis en liberté dans la réaction, lequel déshydrate en partie la chlorhydrine et se transforme également partiellement en acide formique, assurant de toute façon l'acidité du milieu.

c. ACTION DE L'ANILINE. — *Méthylisopropylcétone*. — On prend :

Aniline pure.....	50 ^g
Chlorhydrine de l'amylène.....	30 ^g

On chauffe à feu nu dans un ballon de Wurtz et l'on distille lentement. Il passe un produit bouillant en majeure partie vers 95°; poids obtenu : 15g. Il a l'odeur de cétone et se combine au bisulfite de soude. Le rendement en cette cétone est bon. Il atteint 70 pour 100.

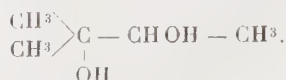
La semicarbazone préparée comme il est indiqué ci-dessus fondant à 112°, on se trouvait, ici encore, en présence de méthylisopropylcétone.

Dans le but d'essayer l'obtention d'un dérivé anilidé de l'alcool amylique tertiaire, j'ai également tenté d'effectuer cette réaction d'abord à froid, puis au bain-marie, mais aucune réaction ne se produit avant 140°, et c'est alors la formation de cétone qui apparaît.

Ici encore j'avais confirmation de l'hypothèse de Krassouski,

le chlorhydrate d'aniline formé dans la réaction étant un corps aisément dissociable qui maintient une acidité au milieu.

d. ACTION DU CARBONATE DE BARYTE. — *Glycol amylnique* :



On a pris :

Chlorhydrine de l'amyène.....	18g, 50 ($\frac{150}{1000}$ mol)
Carbonate de baryte.....	20g
Eau distillée.....	200cm ³

On chauffe dans un ballon réfrigérant à reflux pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on entraîne à la vapeur d'eau, mais il ne passe rien. On filtre la liqueur non entraînée, on titre l'acide chlorhydrique au nitrate d'argent, on trouve 150 millièmes de molécule et l'on constate ainsi que la totalité du chlore est passée sous forme de chlorure.

On évapore dans le vide les liqueurs aqueuses à sec. On reprend par l'alcool absolu qui, par évaporation, abandonne un résidu pesant 10g qui est rectifié et présente le caractère du glycol amylnique. Il bout à 176°-178°:

Ce corps a déjà été préparé par divers auteurs, en particulier par traitement de l'amyène par la réaction de Wagner et le point d'ébullition indiqué est de 177° sous 760^{mm}; il est vraisemblable qu'il y a eu formation transitoire d'oxyde qui s'est hydraté en glycol.

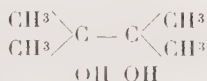
Conclusion.

L'ensemble de ces réactions apporte donc une nouvelle confirmation à l'hypothèse de Krassouski et l'on peut affirmer que la réaction du milieu joue un rôle prépondérant dans la formation des oxydes d'éthylène ou des cétones isomères. D'ailleurs, Ipatiew et Léontowitsch avaient déjà montré d'une façon générale les transformations possibles des oxydes d'éthylène en cétones par simple chauffage à 500° ou à 250°-300° en présence d'alumine. L'acidité du milieu vient simplement ici catalyser la réaction de transformation en en modifiant la vitesse.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL TÉTRAMÉTHYLÉNIQUE $C^6H^{12}OCl$.

I. — Préparation.

Cette monochlorhydrine correspond à la pinacone qui répond normalement à la formule suivante :



J'ai surtout eu en vue, dans la préparation de ce produit, l'examen de la transposition pinacolique possible soit dans la fixation de l'acide hypochloreux, soit par enlèvement à cette chlorhydrine des éléments de l'acide chlorhydrique. Je l'ai obtenue avec un bon rendement en partant du tétraméthyléthylène.

Obtention du tétraméthyléthylène. — Divers procédés avaient déjà été utilisés pour préparer ce produit.

Eltekow ⁽¹⁾ l'obtenait par action de l'iodure de méthyle sur le triméthyléthylène en présence d'oxyde de plomb.

Pawlow ⁽²⁾ décomposait par la potasse l'éther iodhydrique du diméthylisopropylcarbinol.

Couturier ⁽³⁾ traitait par la potasse l'éther dibromhydrique de la pinacone.

Thiele ⁽⁴⁾ réduisait cette même dibromhydrine par le zinc et l'acide acétique.

Ainsi que Kondakow l'a indiqué, tous ces procédés donnent de très mauvais rendements.

Delacre ⁽⁵⁾ mit en œuvre le premier les dérivés magnésiens pour obtenir l'alcool tertiaire tétraméthyléthylélique correspondant au tétraméthyléthylène.

Il condensa le bromure d'isopropyle avec l'acétone anhydre en

(1) *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. X, p. 68 et 287; t. XI, p. 219; t. XIV, p. 380.

(2) *Liebig's Ann.*, t. 196, p. 124; t. 208, p. 85.

(3) *Ann. Ch. Phys.*, 6^e série, t. XXVI, p. 433.

(4) *Berichte*, t. XXVII, p. 455.

(5) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXV, p. 811.

présence de magnésium. Il a indiqué avoir obtenu des rendements en alcool variant entre 10 et 35 pour 100.

Désireux de préparer le carbure par déshydratation de l'alcool, j'ai repris la méthode de Delacre.

En suivant exactement les conditions indiquées et en mettant en œuvre les quantités suivantes :

Bromure d'isopropyle	123 ^g
Magnésium.....	25 ^g
Éther anhydre.....	200 ^{cm³}
Acétone sèche.....	60 ^g

j'ai obtenu 25^g d'alcool bouillant à 118°-121° (point d'ébullition indiqué : 118°₈-119°₆. Rendement : 26 pour 100).

L'alcool est d'ailleurs accompagné d'un peu de carbure provenant de sa déshydratation immédiate.

A noter que l'emploi comparatif de l'iodure d'isopropyle pour effectuer la condensation ne m'a donné qu'un rendement de 6 pour 100.

Pour obtenir le carbure à partir de l'alcool, je l'ai déshydraté par l'acide oxalique sec.

J'ai pris :

Alcool isopinacologique (tétraméthyléthylque).....	45 ^g
Acide oxalique sec.....	40 ^g

J'ai chauffé le tout au bain d'huile vers 100° (température extérieure) dans un ballon de Wurtz pendant 2 heures, puis j'ai distillé lentement et recueilli ce qui a passé au-dessous de 100°.

Obtenu en produit brut : 32^g. Celui-ci, séché et rectifié, a donné 21^g de produit passant à 72°-74°. Rendement : 56 pour 100 :

Le point d'ébullition du tétraméthylène pur étant de 73°, j'ai considéré ce produit comme suffisamment pur pour la préparation de la chlorhydrine.

Obtention de la chlorhydrine. — La chlorhydrine avait déjà été préparée par divers auteurs :

Eltekow ⁽¹⁾ l'a obtenue, mais ne l'a pas isolée en fixant l'acide hypochloreux sur le tétraméthyléthylène.

(1) *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 380.

Krassouski ⁽¹⁾ l'a isolée en suivant la méthode de préparation d'Eltekow (Fus. = 55°. Eb. = 151°-152°).

L. Henry ⁽²⁾ l'a préparée également par la même méthode et a indiqué le même point d'ébullition.

Couturier ⁽³⁾ l'a préparée avec un faible rendement par action de l'oxychlorure de phosphore sur la pinacone. Point de fusion corrigé : 65°.

Delacre ⁽⁴⁾ l'obtint par action de l'acide chlorhydrique sur la pinacone.

J'ai opéré de la façon suivante. J'ai pris :

Solution neutre de chlorurée à 327 ^g par litre.	70 ^{cm³}
Tétraméthyléthylène	21 ^g
Acide acétique	15 ^g

Le mélange est homogène, la masse s'échauffe rapidement et l'on refroidit sous un courant d'eau froide. On suit la marche de la réaction par le titrage de la chlorurée restante.

On trouve en fonction du temps les quantités transformées suivantes :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
30 minutes	88
60 » 	91
12 heures	92
24 » 	92,5

Au bout de 24 heures, on étend à 500^{cm³} d'eau, on agite avec de l'éther, on décante l'éther, lave l'éther au bicarbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau.

On sèche enfin l'éther sur le sulfate de soude desséché et l'on évapore. On obtient en chlorhydrine brute 30^g (calculé 34^g). On rectifie, on recueille ce qui passe à 45°-50° sous un vide de 15^{mm}. On rectifie de nouveau à la pression ordinaire et l'on recueille la portion 150°-152°. Celle-ci cristallise par refroidissement. Fusion : 65°.

⁽¹⁾ *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XXXIV, p. 287.

⁽²⁾ *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1907, p. 162.

⁽³⁾ *Annales de Chimie*, 4^e série, t. XXVI, p. 441.

⁽⁴⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, p. 586.

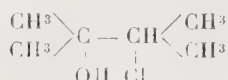
Obtenu : 23g. Rendement : 67 pour 100.

Dosage du chlore.

Poids de substance.....	0g,4512	
Poids de AgCl.....	0g,4765	
	Trouvé.	Calculé
		pour C ⁸ H ¹³ OCl.
Cl pour 100.....	26,23	26,49

II. — Constitution.

La formule du tétraméthyléthylène étant symétrique, il ne peut y avoir qu'une seule chlorhydrine normale de formule



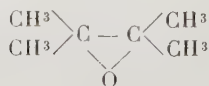
Quant à la transformation pinacolique qui aurait pu avoir pour résultat la formation d'une chlorhydrine de formule



son absence est démontrée par la transformation suivante en oxyde de tétraméthyléthylène.

III — Action des alcalis.

Oxyde de tétraméthyléthylène :



Eltekow ⁽¹⁾ a le premier obtenu ce produit en chauffant la chlorhydrine brute avec de la potasse en présence d'un peu d'eau.

Krassouski ⁽²⁾ a fait agir sur la bromhydrine du tétraméthyléthylène l'eau en présence d'oxyde de plomb.

⁽¹⁾ *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 391.

⁽²⁾ *Centralblatt*, 1902, 1^{re} série, p. 628.]

Delacre (1) a montré la difficulté d'obtenir un produit pur. Il traite la chlorhydrine préparée par action de l'acide chlorhydrique sur la pinacone par la potasse fondue ou encore par la chaux. Il pense avoir démontré qu'en l'absence de tout réactif acide, l'oxyde ne peut subir la transformation pinacolique. Mon expérience a confirmé les vues de Delacre.

J'ai pris :

Chlorhydrine tétraméthylénique.....	10 ^g
Potasse pulvérisée.....	10 ^g
Éther.....	50 ^{cm³}

J'ai agité mécaniquement à froid pendant 12 heures. Après quoi j'ai filtré, l'éther a été évaporé et le résidu distillé. On recueille ce qui passe à 94°-96°.

Obtenu : 6g,50. Rendement : 88 pour 100.

Le produit isolé est bien de l'oxyde, car, mis en contact avec un peu d'eau, il donne une cristallisation immédiate de petits cristaux de pinacone formée par hydratation. La redissolution dans une plus grande quantité d'eau donne par évaporation lente des cristaux caractéristiques en tables. Fusion : 35°.

On n'a pas constaté la présence de pinacoline.

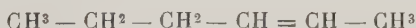
Conclusion.

Dans la fixation de l'acide hypochloreux au moyen de la chlorurée sur le tétraméthyléthylène, aussi bien que dans la transformation de la chlorhydrine en oxyde d'éthylène en milieu alcalin, on n'obtient pas de transposition pinacolique. La transposition cétonique paraît être, comme dans d'autres cas, sous la dépendance de l'acidité du milieu.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL HEXYLÉNIQUE C⁶H¹³OCl.

I. — Préparation.

J'ai eu pour objet dans cette préparation l'action de l'acide hypochloreux naissant sur le β-hexylène (hexène-2.3) :



(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, p. 586, et t. III, p. 203.

avec production de monochlorhydrine du glycol correspondant :



Les monochlorhydrines de ce glycol avaient déjà été étudiées par deux auteurs :

Domac ⁽¹⁾ la prépara d'abord par fixation à froid de l'acide hypochloreux sur l'hexylène. Il obtint un produit non distillable sans décomposition, il la produisit d'autre part par passage d'un courant de peroxyde de chlore (ClO^2) à travers l'hexylène. A cette chlorhydrine de composition mal définie il donnait la formule



et pour point d'ébullition 170° .

Henry ⁽²⁾ décrivit l'isomère obtenu en traitant l'oxyde d'hexylène par l'acide chlorhydrique, mais ne donna aucune preuve formelle de sa constitution. Il indiqua comme point d'ébullition 170° - 171° et pour formule



J'ai utilisé le β -hexylène que j'ai préparé en traitant par la potasse alcoolique l'iodure d'hexyle de la mannite.

Rectifié, il bouillait à 68° - 69° sous 768^{mm} . La mesure de la densité a donné

$$\frac{d_0}{d_t} = 0.693.$$

L'indice de réfraction à 18° était

$$N_{18} = 1,39798.$$

Les constantes indiquées pour l'hexylène pur sont

$$\begin{aligned} d_0 &= 0,6997; \\ \text{Éb.} &= 67^\circ \text{ sous } 737^{\text{mm}}, 9. \end{aligned}$$

J'ai opéré comme précédemment avec une solution aqueuse de chlorurée.

⁽¹⁾ *Monashefte fur chemie*, t. II, p. 319; *Liebig's Ann.*, t. 213, p. 124.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 362.

On a pris :

Solution acide aqueuse de chlorurée à 94g,50 par litre...	240cm ³
3-hexylène (P. M. = 84).....	22 ^g

L'acidité exprimée en acide chlorhydrique était de 4g,55 par litre, soit 12^g en chlorhydrate d'urée.

On a agité mécaniquement.

L'opération, beaucoup plus lente que dans le cas précédent, a duré environ 50 heures. La marche en est donnée par les nombres du Tableau suivant :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
h m	
0.15.....	36
0.45.....	76
1.30.....	85
2.45.....	88
6.45.....	91
18.45.....	94
23.45.....	95
47.45.....	98

Le produit de la réaction a été épuisé à l'éther à plusieurs reprises et celui-ci décanté a été lavé au carbonate de soude à 5 pour 100 et à l'eau jusqu'à ce que le tournesol ne vire plus. On a séché sur le sulfate de sodium anhydre, distillé l'éther et rectifié à la pression ordinaire. Ayant opéré sur 22^g de carbure j'ai obtenu 32^g de produit brut, soit un rendement de 93 pour 100. Après la rectification j'ai recueilli 20^g d'un produit bouillant à 169°-171° sous 753^{mm} et à 70° sous 15^{mm}. Le rendement en produit pur a donc été de 60 pour 100.

Dosage du chlore (méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g , 1913	
Poids de AgCl.....	0 ^g , 1996	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁶ H ¹³ OCl.
Cl pour 100.....	25,79	26,00

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°	^g 1,7725
» » à 0°	1,8333
» » à 15°	1,8023

$$\frac{d_{15}}{d_4} = 1,016; \quad \frac{d_0}{d_4} = 1,039.$$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$\text{Déviation à } 13^\circ = 46^\circ, 13; \quad N_{13} = 1,45132.$$

Réfraction moléculaire :

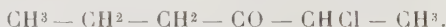
$$\frac{N^2 - 1}{N^2 - 2} \times \frac{M}{D} = 36,19 \quad (\text{calculé } 36,18).$$

II. — Constitution.



Afin d'établir la constitution de cette chlorhydrine, j'ai réalisé son oxydation par le bichromate de potasse.

Chloro-2-éthylpropylcétone :



On prend :

Chlorhydrine hexylénique.....	13 ^g , 50 ($\frac{1}{10}$ mol)
Bichromate de potasse.	10 ^g
Acide acétique.....	60 ^g
Solution de SO ⁴ H ² concentrée à 50 pour 100...	9 ^{cm} 3

La chlorhydrine a été additionnée peu à peu au mélange chromique; il y a eu échauffement. Quand cet échauffement a cessé après l'addition totale, on a agité mécaniquement pendant 12 heures, puis on a chauffé 1 heure au bain-marie pour parfaire la réaction. Par entraînement à la vapeur d'eau, on a recueilli un produit plus léger que l'eau, qu'on a séparé à l'aide de l'éther

et lavé au carbonate de soude à 10 pour 100, puis de nouveau à l'eau. Le produit a été enfin séché sur le sulfate de soude anhydre et rectifié. Il passe à 166°-168° sous 760^{mm}. Il ne se combine pas au bisulfite de soude, ce qui indique que ce n'est pas une méthylcétone. Obtenu : 7^g,50.

D'autre part, la non-formation d'iodoforme par l'iodure de potassium en présence d'hypochlorite confirme l'absence d'un groupement CO — CH².

En revanche, la coloration rouge donnée par le prussiate de soude en présence d'alcali indique bien la présence d'une fonction cétone.

Dosage du chlore (méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g ,2035	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g ,2380	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁶ H ¹¹ O Cl.
Cl pour 100.....	26,32	26,39

Il n'était donc pas douteux qu'on se trouvait en présence d'une éthylpropylcétone chlorée et, par suite, la chlorhydrine répond avec certitude à la formule suivante :



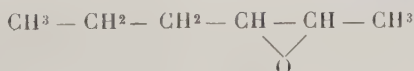
ce qui en fait le chloro-2-hexanol-3.

Donc, quand la fonction éthylénique est créée entre deux carbones secondaires et que cette fonction est en position β, l'oxydryle se porte, au moins en majeure partie, sur le carbone le plus éloigné de l'extrémité de la chaîne. On va d'ailleurs rencontrer plus tard un nouvel exemple de cette règle.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

On a fait réagir successivement les alcalis fixes et le carbonate de baryte.

a. ACTION DES ALCALIS FIXES. — *Oxyde d'hexylène* :



J'ai préparé en même temps ce produit par l'action de la potasse alcoolique d'après la méthode d'Eltekow et par l'action de la potasse sèche en présence d'éther anhydre suivant la méthode générale de Fourneau et Tiffeneau.

Suivant la méthode d'Eltekow, on a chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux :

Chlorhydrine hexylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	13 ^g ,65
Soude alcoolique normale.....	150 ^{cm} ³

Dès qu'on ajoute à froid la chlorhydrine à la soude alcoolique, il se produit un précipité de chlorure de sodium; la réaction est achevée au bain-marie au bout de 3 heures. On étend ensuite de beaucoup d'eau et l'on décante. Le produit brut est desséché et rectifié, on obtient 7^g,50 (calculé 10^g,9) de produit bouillant à 110°-112° (une partie reste dans l'alcool aqueux).

Mis en contact avec le bisulfite de soude, il ne donne pas de combinaison au bout de 3 jours.

Suivant la méthode de Fourneau et Tiffeneau, on a introduit dans un ballon :

Chlorhydrine hexylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	13 ^g ,65
Potasse sèche	25 ^g
Ether anhydre, environ.....	50 ^{cm} ³

On agite et il y a au début échauffement; après 10 heures de contact on filtre et l'on distille l'éther au bain-marie, puis on rectifie; le produit bout également à 110°-112°.

On obtient 9^g; le rendement est donc meilleur que par la méthode précédente; ici encore le produit ne se combine pas au bisulfite.

Le point d'ébullition trouvé correspond sensiblement à celui indiqué par divers auteurs ⁽¹⁾ qui est de 109°-110°.

b. ACTION DU CARBONATE DE BARYTE. — Oxyde d'hexylène. —
On prend :

Chlorhydrine hexylénique.....	13 ^g
Carbonate de baryte.....	16 ^g
Eau distillée, environ.....	200 ^{cm} ³

(1) *Journ. russ. phys. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 376.

On chauffe 12 heures au réfrigérant à reflux, on entraîne à la vapeur d'eau, il passe un produit huileux, on épuise à l'éther; l'éther est séché sur le sulfate de soude et distillé; on obtient 5^g à 6^g d'un liquide dont le point d'ébullition est compris entre 105° et 115° et qui présente tous les caractères de l'oxyde d'hexylène obtenu précédemment; il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'opération précédente, traité pour en isoler du glycol, comme il a été fait dans le cas de l'amyène, n'a donné aucune quantité de ce produit.

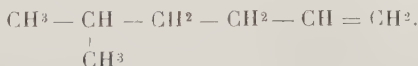
Conclusion.

Ainsi, dans l'action des alcalis fixes sur la chlorhydrine hexylique, aussi bien que dans celle des réactifs neutres, on obtient l'oxyde d'éthylène correspondant. Il n'y a ici ni acidité du milieu, ni élévation suffisante de température pour provoquer la transformation en cétone; d'autre part, dans l'action du carbonate de baryte en milieux aqueux, on obtient aussi, au moins en majeure partie, l'oxyde d'hexylène.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL ISOHEPTYLÉNIQUE $C^7H^{15}OCl$.

I. — Préparation.

Cette monochlorhydrine non encore préparée correspond au carbure suivant qui est le méthyl-2-hexène-5 :



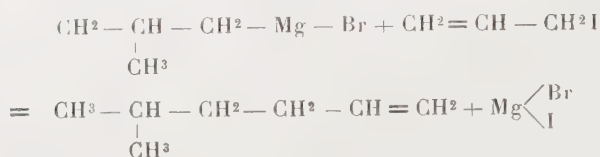
Ce carbure lui-même a été récemment obtenu par M. André ⁽¹⁾ J'en ai effectué la préparation suivant une méthode identique à la sienne.

Obtention de l'isoheptylène. — J'ai, d'après la méthode de Barbier et Grignard ⁽²⁾, condensé le bromure d'isobutyle-magnésium

⁽¹⁾ *Thèse de Doctorat ès sciences*, 1912.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 841.

avec l'iodure d'allyle en vue de la réaction :



La réaction du magnésium sur le bromure d'isobutyle ne s'amorce qu'en présence d'un cristal d'iode; on ajoute seulement en iodure d'allyle les $\frac{6}{10}$ de la quantité théorique, ce qui évite la formation du diallyle



Le liquide obtenu après traitement par l'eau est décoloré par quelques gouttes de bisulfite de soude, lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité complète des eaux de lavage; on le rectifie à feu nu et l'on recueille ce qui passe entre 80° et 95°. Le produit obtenu est mis à digérer à l'ébullition sur le sodium pendant 3 heures afin de détruire l'iodure allyle qui a été entraîné et qui provoque la coloration en rouge du liquide distillé. Une nouvelle distillation permet alors de recueillir un produit pur bouillant à 85°-87°.

En mettant en œuvre les quantités suivantes :

Magnésium	48 ^g
Bromure d'isobutyle.....	185 ^g
Éther anhydre.....	150 ^{cm} ³
Iodure d'allyle.....	20 ^g

on obtient 40^g de produit pur, soit un rendement de 34 pour 100.

Constantes. — L'isoheptylène obtenu possède les constantes suivantes :

Densité (méthode du flacon) :

$$\frac{d_0}{d_4} = 0,715;$$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$N_{19} = 1,39819.$$

Les constantes données pour le produit pur étant de

$$\text{Eb.} = 84^{\circ}\text{--}85^{\circ} \text{ sous } 762^{\text{mm}},$$

$$\frac{d_0}{d_4} = 0,787;$$

j'ai considéré ce produit comme pur pour mes essais.

Préparation de la chlorhydrine. — La chlorhydrine a été obtenue par action de ce carbure à froid sur une solution aqueuse de chlorurée. L'acidité était obtenue, comme précédemment, à l'aide du chlorhydrate d'urée accompagnant la chlorurée; j'ai opéré en présence d'un léger excès de carbure; les titrages successifs de produit transformé m'ont donné les nombres suivants :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
h m	
0.15.....	24
0.45.....	43
1.45.....	63
3.45.....	77
6.45.....	84
25.45.....	94
49.45.....	98

J'ai mis en œuvre les quantités suivantes :

Solution acide de chlorurée à 94 ^g par litre..	410 ^{cm} ³
Acidité exprimée en HCl par litre.....	3 ^g , 20
Isoheptylène (P. M. = 98).....	42 ^g (calc. 40 ^g)

L'opération a donc été arrêtée quand 98 pour 100 du chlore actif ont été absorbés. J'ai épuisé à l'éther, lavé l'éther au carbonate de soude à 5 pour 100 jusqu'à ce que l'acidité fût disparue, puis à l'eau, séché la liqueur étherée sur le sulfate de sodium anhydre et évaporé l'éther. Le résidu, en opérant sur 42^g de carbure, pesait 61^g, soit un rendement brut de 85 pour 100.

Ce liquide se décompose par distillation à la pression ordinaire en perdant de l'acide chlorhydrique. Dans le vide il passe à 95^o–100^o sous 23^{mm} avec point fixe à 97^o–98^o.

Le rendement en produit pur a été de 60 pour 100. Le produit présente une odeur assez agréable, quoique légèrement piquante.

Dosage du chlore (méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g , 3459	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g , 3340	
	Trouvé.	Calculé
Cl pour 100.....	23,87	pour C ⁷ H ¹⁵ O Cl. 23,58

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725
» à 0°.....	1,8511
» à 14°.....	1,8119
$\frac{d_0}{d_4} = 1,044$;	$\frac{d_{14}}{d_4} = 1,022$.

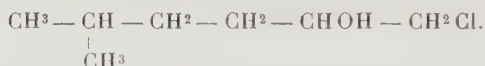
Indice de réfraction (Pulfrich) :

Déviation à 14° = 45° 20' ; $N_{14} = 1,45662$.

Réfraction moléculaire :

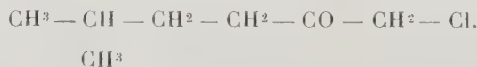
$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 40,07 \quad (\text{calculé } 40,79).$$

II. — Constitution.



J'ai, comme précédemment, tenté d'établir la constitution de cette chlorhydrine par oxydation. L'agent employé était le mélange chromique. Dans le cas d'une fonction oxhydrile terminale, on devait obtenir un acide, dans le cas contraire une cétone.

Chlorométhylisoamylcétone :



On prend :

Chlorhydrine heptylénique.....	10 ^g
Bichromate de potasse.....	7 ^g
Acide acétique cristallisé.....	30 ^{cm} ³
Acide sulfurique au $\frac{1}{3}$	15 ^{cm} ³

On agite à froid. Il y a d'abord un léger échauffement. On chauffe ensuite une demi-heure au bain-marie, puis on entraîne à la vapeur d'eau. Le liquide qui passe a une odeur piquante. On neutralise par le bicarbonate de soude, on épuise à l'éther et l'on décante. L'éther est lavé plusieurs fois à l'eau; l'eau mère alcaline se trouble à peine en acidifiant, ce qui indique qu'il s'est formé un peu d'acide, mais que la proportion en est très faible. On sèche l'éther sur le sulfate de soude anhydre et on le distille. Le résidu est rectifié dans le vide.

Une première rectification donne 110°-135° sous 40^{mm}.

Une deuxième rectification donne 115°-125° avec un point fixe à 118° sous 40^{mm}.

Obtenu : 6^g. Rendement : 60 pour 100.

Le produit a une odeur piquante, ne rougit pas le tournesol, ne recolore pas le réactif de Schiff, et se combine au bisulfite de soude; c'est donc une cétone.

Dosage du chlore (méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g ,4069	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g ,3934	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹ H ¹³ O Cl.
Cl pour 100.....	23,70	23,90

Constantes physiques.

Densité :

$$\frac{d_0}{d_4} = 1,016; \quad \frac{d_{23}}{d_4} = 0,998.$$

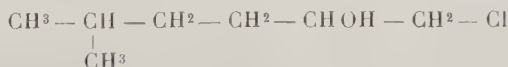
Indice de réfraction :

$$\text{Déviation à } 23^\circ = 48^\circ 2'; \quad N_{23} = 1,44039.$$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 39,24 \quad (\text{calculé } 39,45).$$

On se trouve donc bien en présence d'une cétone chlorée en 6 qui ne peut correspondre qu'à une chlorhydrine de formule



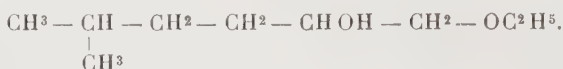
qui est le méthyl-2-chloro-6-hexanol-5.

En résumé, quand la fonction éthylénique est terminale, le chlore se porte sur le carbone primaire et l'oxyhydre crée une fonction alcool secondaire.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

On a fait réagir successivement l'alcoolate de sodium et les alcalis caustiques sur cette chlorhydrine.

a. ACTION DE L'ALCOOLATE DE SODIUM. — *Ether monoéthyl-lique du glycol heptylénique* :



On prend :

Sodium.....	2 ^g , 50
Alcool absolu.....	50 ^{cm} ³

On fait la dissolution et l'on ajoute :

Chlorhydrine heptylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	15 ^g
--	-----------------

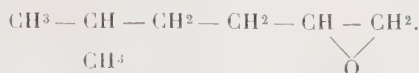
On chauffe 1 heure au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On étend l'eau, décante le liquide surnageant, on le lave à l'eau et l'on rectifie. On obtient une petite portion bouillant vers 140° qui est vraisemblablement un oxyde d'éthylène (voir plus loin). Il passe ensuite une grosse portion bouillant sans décomposition à 195°-200° avec point fixe à 198°. Ce produit ne renferme pas de chlore.

Obtenu : 11^g. Rendement : 68 pour 100.

Combustion.

Poids de substance.....	0,2382	
Poids d'eau.....	0,2736	
Poids de CO ²	0,5906	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ²⁰ O ² .
H pour 100.....	12,97	12,50
C " 	67,15	67,50

b. ACTION DES ALCALIS FIXES. — *Oxyde d'heptylène* :



J'ai, comme précédemment, préparé ce produit soit à partir de la soude alcoolique, soit à partir de la potasse sèche en présence d'éther anhydre.

Avec la soude alcoolique, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures :

Chlorhydrine heptylénique ($\frac{1}{10}$ mol)....	15 ^g
Soude caustique normale.....	150 ^{cm³}

Après 3 heures, on étend d'eau et l'on décante. On obtient un liquide qui est rectifié à la pression ordinaire. Il bout à 140°-145°, il a une odeur agréable et ne renferme pas de chlore. Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Obtenu : 5^g. Rendement : 43 pour 100.

Avec la potasse sèche on prend :

Chlorhydrine heptylénique ($\frac{1}{10}$ mol)....	15 ^g
Potasse sèche.....	25 ^g
Éther anhydre, environ.....	50 ^{cm³}

On agite mécaniquement pendant 10 heures, après quoi on filtre, on distille l'éther au bain-marie, puis on rectifie, on obtient un produit qui bout à 140°-145°. Le rendement est bon et atteint 75 pour 100.

L'analyse de la portion moyenne des produits obtenus est la suivante :

Combustion.

Poids de substance	0,2732 ^g
Poids d'eau	0,3461
Poids de CO ²	0,7300

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O.
H pour 100.....	12,67	12,28
C » 	72,90	73,68

Conclusion.

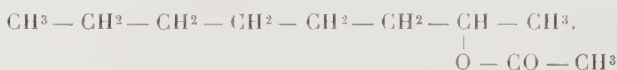
L'action des alcalis fixes sur la chlorhydrine isoheptylénique donne donc, comme dans les cas précédents, l'oxyde d'éthylène, tandis que les alcoolates alcalins donnent l'éther éthylique correspondant au dérivé chloré.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL OCTYLÉNIQUE $C_8H_{17}OCl$.

I. — Préparation.

Le caprylène, carbure dont je suis parti pour préparer cette chlorhydrine se présentant le plus souvent dans le commerce à l'état de mélange, je l'ai préparé à l'aide du méthylhexylcarbinol. J'ai d'abord préparé l'éther acétique de cet alcool.

Préparation de l'acétate de capryle :



J'ai chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 3 heures un mélange de :

Méthylhexylcarbinol.....	250 ^g
Anhydride acétique.....	205 ^g

auquel j'ai ajouté pour faciliter l'éthérification 10^g d'acétate de sodium sec. J'ai lavé au carbonate de soude à 10 pour 100, puis à l'eau jusqu'à neutralité et rectifié.

Le produit bout à 114°-115° sous 25^{mm} et à 192°-194° à la pression ordinaire. Obtenu : 320^g. Rendement : 93 pour 100.

Bouis (1) l'avait obtenu directement en distillant un mélange d'alcool et d'acide acétique ou mieux d'acétate de soude et d'acide sulfurique, ou encore en faisant passer dans le mélange d'alcool et d'acide un courant de gaz chlorhydrique et séparant ensuite l'éther par addition d'eau.

Béhal et Desgrez ⁽²⁾ faisaient agir l'acide acétique sur le capry-

(ⁱ) *Ann. Ch. Phys.*, 3^e série, t. XLIV, 1855, p. 87.

(²) *C. R. Acad. Sc.*, t. 114, 1892, p. 676.

sous 755^{mm}. D'après son mode même de préparation, la formule en est la suivante :



J'en ai déterminé les constantes physiques :

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725 ^g
» à 0°.....	1,3146
» à 17°.....	1,2918

$$\frac{d_{17}}{d_4} = 0,728; \quad \frac{d_0}{d_4} = 0,741.$$

Indice de réfraction (méthode de Pulfrich) :

$$\text{Déviation à } 20^\circ = 52^\circ 20'; \quad N_{20} = 1,41456.$$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 38,56 \quad (\text{calculé } 38,53).$$

Ces constantes correspondent à un produit sensiblement pur.

Obtention de la chlorhydrine. — De Clermont (1) par action de l'acide hypochloreux suivant la méthode de Carius sur le caprylène a obtenu en opérant avec une solution à 2 à 3 pour 100 de Cl OH un liquide distillant à 204°-208° et renfermant principalement la chlorhydrine heptylénique. Avec une solution hypochloreuse à 0,75 pour 100 il pense avoir obtenu la chlorhydrine octylénique pure, mais il n'a pu la distiller sans décomposition. La densité était 1,003.

J'ai préparé cette chlorhydrine comme les précédentes. J'ai pris :

Solution acide aqueuse de chlorurée à 95°	
par litre	600 ^{cm} ³
Octylène (éb. 125°) (P. M. = 112).....	70 ^g (calc. 63 ^g ,8)

L'acidité exprimée en H Cl était de 3^g,60 par litre.

On agite mécaniquement. La réaction est plus lente à se faire que pour les chlorhydrines précédentes. Plusieurs jours d'agitation mécanique sont nécessaires : encore l'opération n'est-elle pas complètement terminée au bout de ce temps.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. II, 1864, p. 98; t. XIII, p. 404.

Les nombres trouvés relatifs à la vitesse sont les suivants :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
1.00.....	13
3.30.....	38
7.30.....	60
29.30.....	89
53.30.....	94

Quand on arrête l'opération, le produit obtenu étant complètement insoluble dans l'eau, on décante, lave au carbonate de soude et à l'eau, on obtient brut en partant de 64^g de caprylène 86^g de produit, soit un rendement de 92 pour 100.

On sèche sur le chlorure de calcium et rectifie dans le vide. Après deux rectifications, on arrive à un produit bouillant à 99°-110° sous 14^{mm} correspondant à un rendement en produit pur de 50 pour 100.

Dosage du chlore.

Poids de substance.....	0 ^g , 5109	
Poids de AgCl.....	0 ^g , 4478	
	Trouvé.	Calculé
Cl pour 100.....	21,67	pour C ⁸ H ¹⁵ OCl. 21,58

Constantes physiques.

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725
» à 0°.....	1,7741
» à 17°.....	1,7510

$$\frac{d_0}{d_s} = 1,001; \quad \frac{d_{17}}{d_s} = 0,987.$$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$\text{Déviation à } 19^\circ = 46^\circ 03'; \quad N_{19} = 1,45232.$$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 45,08 \quad (\text{calculé } 45,39).$$

II. — Constitution.



La démonstration de la constitution de cette chlorhydrine a été faite au moyen de son produit d'oxydation.

Chloro-2-éthylamylcétone :



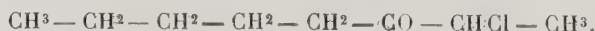
Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol).	16 ^g , 50
Bichromate de potassium.	10 ^g
Acide acétique cristallisé.	60 ^g
Solution de $\text{SO}^4 \text{H}^2$ à 50 pour 100.	9 ^{cm} ³

La chlorhydrine a été ajoutée peu à peu au mélange chromique. L'oxydation s'est faite à froid avec échauffement assez notable; on a refroidi dans l'eau, puis on a chauffé une heure au bain-marie pour achever la réaction. On a entraîné à la vapeur d'eau. Il est passé un produit plus léger que l'eau, qu'on a séparé et lavé au carbonate de soude à 10 pour 100. Une partie s'est dissoute; le résidu non dissous a été lavé à l'eau jusqu'à neutralité, décanté et séché sur le sulfate de sodium sec. Le produit rectifié dans le vide bout presque en totalité à 90°-95° sous 16^{mm} avec point fixe à 92°. Il a une odeur cétonique, ne se combine pas au bisulfite de sodium; il ne donne pas de coloration avec le réactif de Schiff, et ne donne pas d'iodoforme par traitement par l'iodure et les hypochlorites en milieu alcalin.

Dosage du chlore.

Poids de substance.	0 ^g , 2430	
Poids de AgCl.	0 ^g , 7139	
		Calculé
	Trouvé.	pour $\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{O Cl}$.
Cl pour 100.	21, 53	21, 84

Les caractères précédents permettaient de déduire que le produit obtenu ne renfermait pas de fonction cétone subterminale et que par suite il devait répondre à la formule suivante :



Semicarbazone de la chloroéthylamylcétone. — J'ai pris :

Chloroéthylamylcétone.....	6 ^g
Chlorhydrate de semicarbazide.....	5 ^g
Eau distillée environ.....	30 ^{cm³}
Acétate de soude cristallisé.....	9 ^g

Cette semicarbazone demande plusieurs jours pour se former. Après solidification on l'essore à la trompe, lave à l'eau; enfin on la dissout dans le benzène et on la précipite par addition d'éther de pétrole. Elle fond au bloc Maquenne à 145°.

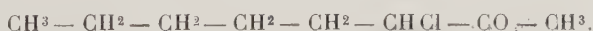
Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 1432
Volume d'azote dégagé.....	25 ^{cm³} , 4
Poids d'azote.....	0 ^g , 02812

	Calculé.	Trouvé pour C ⁹ H ¹³ ON ³ Cl.
Az pour 100.....	19,13	19,64

Afin de confirmer la constitution de cette cétone j'ai préparé directement la β -chlorométhylhexylcétone par action de la chlorurée sur la méthylhexylcétone d'après la méthode générale indiquée au début de ce travail. J'ai également préparé la semicarbazone de cette cétone chlorée afin de la comparer à la semicarbazone précédente.

β -Chlorométhylhexylcétone :



On prend :

Solution aqueuse acide de chlorurée à 207 ^g , 50 par litre.....	227 ^{cm³} (0 ^{mol} , 5)
Méthylhexylcétone (éb. 172°, 5-174°, 5).....	70 ^g (0 ^{mol} , 5 = 64 ^g)

L'acidité de la solution de chlorurée exprimée en HCl était de 21^g,90 au litre. Le mélange des produits n'est pas homogène. On agite mécaniquement et l'on suit la décroissance du chlore actif par des titrages à l'iodure. Pendant les premiers temps de l'agitation, il se produit un dégagement gazeux abondant où l'on

caractérise l'acide carbonique. On trouve :

	Chlore transformé pour 100.
Au bout de 24 heures.....	15
» 48 »	57
» 3 jours.....	64
» 4 »	68
» 5 »	71
» 6 »	73
» 7 »	76
» 8 »	79

On arrête l'opération; on entraîne à la vapeur d'eau et l'on épuise le produit non entraîné à l'éther; on évapore l'éther et l'on distille dans le vide. On obtient 3 portions sous 23^{mm} :

	pour 100.
70°-85°.....	40 env.
85°-105°.....	40
105°-120°.....	20

La portion 85°-105° rectifiée à nouveau dans le vide donne une portion bouillant à 100°-104° sous 20^{mm} qui cristallise par refroidissement dans le chlorure de méthyle et dont le point de fusion approximatif est de 25°.

Obtenu : 25g. Rendement : 30 pour 100.

Une nouvelle opération dans laquelle on additionne le mélange en réaction de 30 pour 100 d'éther permet de faire monter en 4 jours le chlore transformé à 91 pour 100 et d'obtenir un rendement en produit bouillant à 85°-90° sous 15^{mm} d'environ 50 pour 100.

Dosage du chlore (dans produit bouillant à 85°-90° sous 15^{mm}).

Poids de substance.....	0g, 3661	
Poids de Ag Cl.....	0g, 3132	
	Trouvé.	Calculé
Cl pour 100.....	21, 25	pour C ⁸ H ¹⁵ O Cl. 21, 84

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1g, 0056
» à 0°.....	1, 0091
» à 20°.....	0, 9917
$\frac{d_0}{d_4} = 1, 0034$;	$\frac{d^{20}}{d^4} = 0, 985.$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$i = 47^{\circ}29' \text{ à } 27^{\circ}, \quad \text{soit} \quad N_{27} = 1,44371.$$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 44,06 \quad (\text{calculé } 44,05).$$

Cette cétone chlorée se combine au bisulfite de soude.

Semicarbazone de la β -chlorométhylhexylcétone. — On a pris :

Cétone chlorée.....	6 ^g
Chlorhydrate de semicarbazide.....	6 ^g
Acétate de soude cristallisé.....	9 ^g
Eau distillée, environ.....	30 ^{cm³}

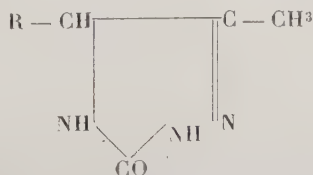
La semicarbazone est lente à se former; elle a été lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, dissoute dans le benzène et reprecipitée par l'éther de pétrole; son point de fusion au bloc a été de 133°.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 1708	
Volume d'azote dégagé.....	29 ^{cm³}	
Poids d'azote.....	33 ^{mg} , 30	
		Trouvé
	Calculé. pour C ⁹ H ¹³ ON ³ Cl.	
Az pour 100.....	19,13	19,51

Chauffée assez longtemps en solution aqueuse ou gardée à l'air, elle rougit; si le chauffage est prolongé, elle devient insoluble dans le benzène, perd de l'acide chlorhydrique qui passe en solution et le produit de transformation recristallisé dans l'alcool absolu est exempt de chlore et fond à 265° au bloc.

Ainsi que Nef l'a démontré pour la monochloracétone, il est vraisemblable que le produit formé est un produit de cyclisation de la forme



La semicarbazone de la β -chlorométhylhexylcétone fond donc

à 133° au bloc, c'est-à-dire à un point nettement différent de la semicarbazone de la chloroéthylamylcétone.

Les constantes de cette semicarbazone et de la cétone à laquelle elle correspond étant différentes de celles de la semicarbazone et de la cétone obtenues par oxydation de la chlorhydrine, il est permis d'attribuer à la chlorhydrine de l'octylène la formule suivante :

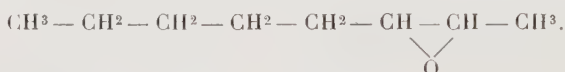


c'est le chloro-2-octanol-3.

Or ici, comme dans le cas de l'hexylène, la fonction éthylénique est créée entre deux carbones secondaires et cette fonction est en position β , l'oxhydryle semble se porter exclusivement sur le carbone le plus éloigné de l'extrémité de la chaîne.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

a. ACTION DES ALCALIS FIXES. — *Oxyde d'octylène* :



Cet oxyde a été préparé par les deux procédés déjà indiqués.

Action de la potasse sèche. — On prend :

Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol)	16 ^s ,50
Potasse sèche	30 ^s
Éther anhydre environ	50 ^{cm³}

Dès le mélange effectué, il y a échauffement, on agite mécaniquement pendant 24 heures; au bout de ce temps on filtre, on distille l'éther et l'on rectifie le résidu qui pèse 13^g, soit un rendement brut de 87 pour 100. On obtient un produit bouillant en majeure partie à 70°-75° sous 18^{mm}. Rendement en produit pur : 70 pour 100; le produit a une odeur éthérée et ne se combine pas au bisulfite de soude.

De Clermont, par chauffage de la chlorhydrine en vase clos, avec de la potasse en morceaux et un peu d'eau, a obtenu un liquide bouillant à 145° dont la composition se rapprochait de celle de cet oxyde d'octylène.

Si l'on soumet ce produit à la rectification à la pression ordinaire, on obtient deux portions :

L'une passant à 155°-165° qui présente tous les caractères du produit précédent et ne se combine pas au bisulfite.

L'autre (165°-175°), qui, mise en contact avec le bisulfite de soude, se prend en masse au bout de 48 heures. Il semble donc qu'il y ait transformation partielle de l'oxyde d'éthylène en la méthylcétone correspondante au cours de la distillation. En effet, la portion qui ne se combinait pas au bisulfite a été maintenue à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 4 heures. A la suite du chauffage, la combinaison avec le bisulfite se produit. Cette combinaison bisulfique décomposée donne naissance à une cétone non chlorée (méthylhexylcétone) dont on fait la semicarbazone.

Chlorhydrate de semicarbazide.....	5 ^g
Acétate de soude cristallisé.....	5 ^g
Méthylhexylcétone.....	4 ^g
Eau distillée environ.....	30 ^{cm³}

La réaction est lente et n'est réalisée qu'après plusieurs jours; on essore et l'on fait cristalliser dans l'alcool à 50°; la semicarbazone est très soluble dans l'alcool fort, l'éther, le benzène. Elle cristallise bien dans l'alcool à 50°. Fusion : 123°.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 0866
Volume d'azote.....	17 ^{cm³} , 4
Poids d'azote.....	0 ^g , 019936

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁹ ON ³ .
N pour 100.....	23,02	22,70

ACTION DE LA SOUDE ALCOOLIQUE. — *Oxyde d'octylène.* — On prend :

Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	16 ^g , 50
Soude alcoolique titrant 3 ^{mol} , 7 par litre.	35 ^{cm³}

On ajoute la chlorhydrine peu à peu, il se produit un précipité instantané sans échauffement. On chauffe 2 heures au bain-marie, on étend d'eau, on décante, on obtient brut 15^g, on rectifie dans le vide pour éviter la transformation en cétone. On obtient 10^g

de produit (calculé 12,80) bouillant à 72°-73° sous 18^{mm}, soit un rendement de 78 pour 100. Le produit ne se combine pas au bisulfite de sodium même après 3 jours de contact. On détermine les constantes du produit pur.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725 ^g
» à 0°.....	1,5218
» à 17°.....	1,4957
$\frac{d_{17}}{d_4} = 0,847;$	$\frac{d_0}{d_4} = 0,858.$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

Déviation à 18° = 51° 17'; $N_{18} = 1,42085.$

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 38,33 \quad (\text{calculé } 38,50).$$

Combustion.

Poids de la substance.....	0,2633 ^g
Poids d'eau.....	0,3040
Poids de CO ²	0,7201
	Calculé
	pour C ⁸ H ¹⁶ O.
H pour 100.....	Trouvé. 12,50
C » 	74,60 75,00

b. ACTION DU CARBONATE DE BARYTE. — Oxyde d'octylène. —
On prend :

Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	16 ^g ,5
Carbonate de baryte.....	15 ^g
Eau distillée.....	200 ^{cm} ³

On chauffe à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 24 heures, il y a dégagement d'acide carbonique; on entraîne ensuite à la vapeur d'eau. Il passe un produit qui pèse brut 12^g. Dans la liqueur non entraînée, on dose le chlore à l'état de chlorure et l'on trouve que 90 pour 100 de la quantité mise en jeu a été transformée. On sèche le produit entraîné sur le chlorure de calcium, on constate d'abord qu'il ne se combine pas au bisulfite. Puis on rectifie à la pression ordinaire, on recueille deux portions.

La première (158°-165°) présente tous les caractères de l'oxyde d'octylène; elle ne se combine pas au bisulfite; la seconde (165°-173°) se combine très aisément au bisulfite. On en conclut qu'il y a eu transformation partielle en cétone pendant la rectification.

c. ACTION DE L'ANILINE. — *Méthylhexylcétone*. — On prend :

Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	16 ⁸ ,5
Aniline.....	15 ⁵

On chauffe à feu nu au réfrigérant à reflux pendant 6 heures, on étend d'eau pour dissoudre le chlorhydrate d'aniline formé, on lave à l'acide sulfurique à 20 pour 100 pour enlever l'aniline en excès. On rassemble le produit par l'éther, on évapore l'éther et l'on rectifie. On obtient une portion bouillant vers 170°; cette portion se combine au bisulfite de soude : c'est la méthylhexylcétone.

d. ACTION DE L'ALCOOLATE DE SODIUM. — *Oxyde d'octylène*. — On prend :

Chlorhydrine octylénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	16 ⁸
Sodium	2 ⁵ ,5
Alcool absolu.....	100 ^{cm³}

On dissout le sodium dans l'alcool et l'on ajoute peu à peu la chlorhydrine. Il se forme un précipité immédiat. On étend d'eau, décante, lave, sèche et rectifie. Le produit passe en entier à 158°-161° et ne se combine pas au bisulfite; il présente tous les caractères de l'oxyde d'octylène.

L'action des réactifs alcalins ou neutres sur la chlorhydrine octylénique donne donc naissance à l'oxyde d'éthylène correspondant; mais si la température est suffisamment élevée ou si le milieu peut devenir acide, il y a transformation plus ou moins complète de l'oxyde en la méthylcétone correspondante.

Conclusion.

L'action de la chlorurée sur les fonctions éthyléniques dans la série grasse donne naissance aux chlorhydrines correspondantes; dans celles-ci l'oxhydryle se porte, d'après mes expériences, tou-

jours sur le carbone le plus substitué et, à substitution égale, il se porte sur le carbone le plus éloigné de l'extrémité de la chaîne.

L'action des agents alcalins ou neutres donne naissance aux oxydes d'éthylène qui peuvent, dans certains cas, s'hydrater en glycol.

L'action des agents pouvant entraîner l'acidité du milieu, ou une élévation de température suffisante, donne naissance aux cétones qui paraissent résulter de la transformation des oxydes d'éthylène primitivement formés.



CHAPITRE II.

MONOCHLORHYDRINES DE QUELQUES α -GLYCOLS DE LA SÉRIE CYCLIQUE.

La fonction éthylénique dans la série cyclique pouvant se trouver soit dans la chaîne latérale, soit dans la chaîne fermée, j'ai étudié l'un et l'autre cas. J'ai pris comme exemple du premier le *styrolène*. Pour le second, j'ai étudié le *cyclohexène*; j'ai en outre examiné le *menthène-4.7* et le *camphène*.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL STYROLÉNIQUE C_8H_9OCl .

I. — Préparation.

Cette chlorhydrine n'avait pas encore été préparée. J'ai employé pour cette préparation du styrolène obtenu de l'acide cinnamique et bouillant à 140° - 145° à la pression ordinaire.

Sa densité était, à 13° ,

$$\frac{d_{13}}{d_4} = 0,908;$$

à 0° ,

$$\frac{d_0}{d_4} = 0,919;$$

son indice de réfraction, à 15° , était

$$N_{15} = 1,54534.$$

Les constantes du styrolène pur étant les suivantes :

$$\text{Ébullition} = 146^{\circ} \text{ sous } 760^{\text{mm}},$$

$$\frac{d_0}{d_4} = 0,911;$$

$$N_{15} = 1,5457 \text{ (Biltz),}$$

j'ai considéré ce produit comme suffisamment pur pour mes expériences.

J'ai opéré comme pour les carbures de la série acyclique. J'ai pris :

Solution aqueuse neutre de chlorurée	
à 69° par litre.....	250 ^{cm³}
Acide acétique cristallisé.....	10 ^g
Styrolène.....	20 ^g (calc. 19 ^g)

Dès qu'on ajoute le styrolène, la réaction est très vive. Le produit formé, plus dense, se dépose à la partie inférieure; il est coloré; 12 heures sont suffisantes pour que la transformation soit complète; j'ai trouvé les nombres suivants indiquant la marche de la réaction :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
^h ^m	
0.15.....	62
0.45.....	79
2.45.....	89
10.45.....	97

On voit qu'au début la réaction est très rapide, il se produit d'ailleurs un échauffement appréciable.

Le produit déposé est simplement décanté et lavé au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau à plusieurs reprises. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre et rectifie. Après deux rectifications, le produit bout en majeure partie à 125°-130° sous 17^{mm} avec point fixe à 128°. Le rendement en produit brut (obtenu 32^g) est de 95 pour 100, en produit pur de 70 pour 100.

Dosage du chlore (Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g , 4475	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g , 4182	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁸ H ⁹ OCl.
Cl pour 100.....	93,10	22,68

Les portions inférieures accusent une teneur un peu plus grande en chlore, correspondant vraisemblablement à la présence de dérivé dichloré en petite quantité.

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725
» à 0°.....	2,1726
» à 18°.....	2,1435
$\frac{D_{18}}{D_4} = 1,209$;	$\frac{D_0}{D_4} = 1,225$.

Indice de réfraction (Pulfrich) :

Déviation à 17° : $D = 27^{\circ}27'$; $N_{17} = 1,55405$.

Réfraction moléculaire :

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 41,45 \quad (\text{calculé } 42,10).$$

II. — Constitution.



Pour déterminer la constitution de cette chlorhydrine, j'ai essayé de la transformer par oxydation en chloroacétophénone.

On prend :

Chlorhydrine styrolénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	15 ^g
Bichromate de potasse.....	10 ^g
Acide acétique.....	30 ^g
Solution sulfurique à 50 pour 100.....	9 ^{cm³}

On agite à froid dans un ballon, puis on chauffe 1 heure au bain-marie. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau, le produit entraîné est épuisé à l'éther, le résidu de la distillation de l'éther est rectifié dans le vide, il passe vers 140° sous 15^{mm}. Refroidi dans le chlorure de méthyle et amorcé par la chloroacétophénone, il cristallise. On ne trouve pas trace de produit aldéhydique ou acide dans le produit d'entraînement.

Le produit cristallisé fond à 60°; on en fait la semicarbazone :

Produit.....	5 ^g
Chlorhydrate de semicarbazide.....	5 ^g
Acétate de sodium cristallisé.....	8 ^g
Eau distillée, environ.....	30 ^{cm³}

On maintient à une douce chaleur afin d'assurer la fusion de la chloroacétophénone, la semicarbazone se forme très aisément. Elle fond après une recristallisation dans le benzène à 160° au bloc. Ces propriétés font bien prévoir que l'on se trouve en présence de chloroacétophénone; en effet, j'ai obtenu moi-même cette chloroacétophénone par chloruration directe de l'acétophénone à l'aide de chlorurée.

Chloroacétophénone :



Cette cétone chlorométhylée avait déjà été préparée par divers auteurs.

Graebe ⁽¹⁾ l'obtint le premier par passage d'un courant de chlore dans l'acétophénone à l'ébullition.

Straedel ⁽²⁾ améliora le rendement en faisant agir sur les vapeurs d'acétophénone une quantité de chlore limitée.

Friedel et Crafts ⁽³⁾ la préparèrent suivant leur méthode générale par action du chlorure d'acétyle chloré sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

H. Gautier ⁽⁴⁾ obtint un bon rendement en faisant agir le chlore à froid en courant lent sur l'acétophénone dissoute dans le sulfure de carbone et à la lumière solaire. Ce rendement était de 85 pour 100.

Rust ⁽⁵⁾ réalisa la préparation par l'oxydation permanganique de la dichlorotelluroacétophénone



obtenue par action du chlorure tellurique $\text{Te} - \text{Cl}^2$ sur l'acétophénone.

Enfin Collet ⁽⁶⁾ reprit la préparation par la méthode de Friedel.

La plupart de ces auteurs indiquèrent comme point d'ébullition 243°-245° et pour point de fusion 57°-59°.

J'ai opéré de la façon suivante :

⁽¹⁾ *Berichte*, t. IV, p. 35.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. X, p. 1830.

⁽³⁾ *Annales de Chimie*, 6^e série, t. I, p. 507.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, 6^e série, t. XIV, p. 379.

⁽⁵⁾ *Berichte*, t. XXX, p. 2833.

⁽⁶⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, p. 507.

On a pris :

Solution aqueuse de chlorurée à 175 ^g par litre...	270 ^{cm³} (0 ^{mol} , 5)
Acétophénone (éb. 202°).....	60 ^g (0 ^{mol} , 5)

La solution de chlorurée titrait en acidité exprimée en acide chlorhydrique 9^g,10 par litre.

On agite mécaniquement. Si l'on ne met aucun dissolvant, on trouve en suivant, à l'aide de titrages à l'iodure, la disparition du chlore actif, que la vitesse de réaction est la suivante :

	Chlore transformé pour 100.
Au bout de 24 heures.....	32
» 48 »	47
» 3 jours	54
» 4 »	60
» 5 »	64
» 6 »	66
» 7 »	70

Cette vitesse est donc assez lente ; mais si l'on ajoute au mélange précédent environ 50^{cm³} d'éther, on trouve :

	Chlore transformé pour 100.
Au bout de 24 heures.....	72
» 48 »	82
» 3 jours	86

A ce moment on arrête l'agitation, on décante l'éther et épuise les liqueurs à l'éther. On lave les liqueurs éthérées avec le carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau. On sèche, distille l'éther et rectifie. On obtient environ 20^g d'un produit bouillant à 240°-245° et cristallisant instantanément. Ce produit fond à 58° et correspond bien aux caractéristiques de la chloracétophénone. Le rendement est donc de 25 pour 100.

Dosage du chlore.

Poids de substance.....	0 ^g , 2662	
Poids de Ag Cl.....	0 ^g , 2596	
	Calculé	
	Trouvé.	pour C ⁸ H ⁷ O Cl.
Cl pour 100.....	23,15	22,98

On a fait la semicarbazone de ce produit en opérant comme je l'ai indiqué pour la cétone obtenue par oxydation de la chlorhydrine du styrolène; après recristallisation dans le benzène, le point de fusion a été trouvé de 160° au bloc.

Dosage d'azote.

Poids de substance.....	0 ^g , 1532	
Volume d'azote dégagé.....	27 ^{cm³}	
Poids d'azote.....	0 ^g , 03113	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁹ H ¹¹ ON ³ .
Azote pour 100.....	20,32	19,84

Les caractéristiques de la chloracétophénone et le point de fusion de la semicarbazone sont donc identiques à celles de la cétone chlorée obtenue par oxydation de la chlorhydrine du styrolène.

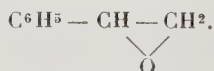
On peut donc en conclure que cette oxydation donne bien de la chloracétophénone et que par suite la chlorhydrine du styrolène répond à la formule suivante :



Donc, dans la fixation de l'acide hypochloreux, de même que M. Tiffeneau (1) l'avait démontré pour l'acide hypoiodeux, l'oxyhydrile se porte de préférence sur le carbone le plus substitué et le plus voisin du phényle.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

a. ACTION DES ALCALIS FIXES. — *Oxyde de styrolène :*



Fourneau et Tiffeneau ont montré que le styrolène traité par l'iode et l'oxyde de mercure qui donnent l'iodhydrine correspondante, puis par la potasse sèche en présence d'éther anhydre, fournit l'oxyde avec un rendement de 50 pour 100 et les constantes suivantes :

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 145, p. 649.

Ebullition 8° - 88° sous 15^{mm} ; 191° - 192° sous 760^{mm} .

Densité à 0° :

$$d_0 = 1,067.$$

Cet oxyde ne se transforme pas en aldéhyde correspondante par simple distillation, mais seulement en présence de métaux catalyseurs à 200° .

J'ai opéré de la façon suivante :

On prend :

Chlorhydrine styrolénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	15 ^g
Soude alcoolique titrant $3^{\text{mol}}/7$ par litre..	30 ^{cm³}

On ajoute à la solution de l'eau jusqu'à commencement de précipité, puis on chauffe à reflux pendant 2 heures. On ajoute alors un grand excès d'eau et l'on rectifie dans le vide. On obtient 8^{cm³} d'un produit à odeur agréable bouillant à 90° - 95° sous 25^{mm} et à 189° - 193° à la pression ordinaire; ce produit ne donne aucune des réactions des aldéhydes : ses propriétés physiques sont identiques à celles indiquées par Fourneau et Tiffeneau pour l'oxyde de styrolène.

b. ACTION DE L'ALCOOLATE DE SODIUM. — Ether éthylique du glycol styrolénique :



On prend :

Chlorhydrine styrolénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	15 ^g
Alcoolate de sodium.....	30 ^{cm³}

On ajoute à l'alcoolate la chlorhydrine; peu à peu il se produit un précipité avec un léger échauffement. On achève la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie. On étend d'eau, on épuise à l'éther, sèche l'éther sur le sulfate de soude anhydre, distille et rectifie dans le vide; on obtient un produit passant après deux rectifications à 130° - 135° sous 18^{mm} et à 240° - 245° sous 760^{mm} . Ce point d'ébullition correspond à celui qui a déjà été indiqué pour l'éther éthylique du glycol ⁽¹⁾ (242° - 243° sous 760^{mm}). La densité

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 145, p. 812.

était de

$$\frac{D_0}{D_4} = 1,054.$$

En résumé, l'action des alcalis en milieu aqueux alcoolique donne l'oxyde d'éthylène; l'action de l'alcoolate de sodium, l'éther du glycol correspondant.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL CYCLOHEXÉNIQUE $C_6H_{11}OCl$.

I. — Préparation.

Fortey ⁽¹⁾ paraît avoir obtenu cette chlorhydrine au cours de ses recherches sur le pétrole de Galicie. Il en a isolé le cyclohexane, lequel, chloré et traité par la potasse alcoolique, lui a fourni le tétrahydrobenzène bouillant à 82°,3 sous 764^{mm}.

Le tétrahydrobenzène, en présence d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux, a donné une chlorhydrine liquide entraînable à la vapeur d'eau, mais se décomposant à la distillation.

Je suis parti d'un cyclohexène répondant aux constantes physiques suivantes :

Ébullition 82°-84° sous 760^{mm}.

Densité à 0° :

$$\frac{d_0}{d} = 0,836.$$

Densité à 17° :

$$\frac{d_{17}}{d_4} = 0,816.$$

Indice de réfraction à 17° :

$$N_{17} = 1,44842.$$

Ces caractéristiques correspondent au cyclohexène pur dont les constantes sont les suivantes :

Ébullition = 83°-84° sous 752^{mm};

$$\frac{d_{20}}{d_4} = 0,8102 \text{ (Bruhl).}$$

⁽¹⁾ *Ch. Soc.*, t. LXXIII, p. 948.

J'ai pris :

Solution aqueuse neutre de chlorurée	
à 62°, 80 par litre.....	335 ^{cm³}
Acide acétique cristallisé.....	20 ^{cm³}
Cyclohexène (P. M. = 82).....	20 ^g (calc. 18 ^g)

La réaction est très rapide si l'on agite mécaniquement. Le produit formé est plus dense que l'eau. Après 25 minutes d'agitation la liqueur titre seulement par centimètre cube 0,04 de chlore actif et, après une heure, il n'y a plus trace d'iode mis en liberté.

On ajoute de l'éther au produit de la réaction et celui-ci décanté est lavé d'abord au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau. On sèche cet éther sur le sulfate de soude anhydre et l'on distille. Le résidu indique par son poids (25^g sur 35^g calculé) un rendement brut de 75 pour 100. Rectifié, le produit ne distille pas à la pression ordinaire; dans le vide, après deux rectifications, on obtient une portion bouillant à 84°-85° sous 16^{mm} et pesant 18^g, soit un rendement en produit pur de 54 pour 100.

Par refroidissement, le produit cristallise : le point de fusion au thermomètre plongeant dans la masse est de 8°.

Dosage du chlore (Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g , 4038	
Poids de AgCl.....	0 ^g , 4317	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁶ H ¹¹ OCl.
Cl pour 100.....	26,43	26,39

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725
» à 0°.....	2,0551
» à 20°.....	2,0218

$$\frac{d_0}{d_4} = 1,138; \quad \frac{d_{20}}{d_4} = 1,139.$$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

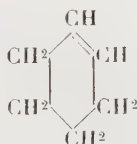
$$\text{Déviation à } 20^\circ : I = 39^\circ, 39'; \quad N_{20} = 1,49097.$$

Réfraction moléculaire :

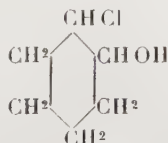
$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 34,19 \quad (\text{calculé } 34,09).$$

II. — Constitution.

Le cyclohexène répondant à la formule



la chlorhydrine doit répondre forcément à la constitution suivante :



Théoriquement, deux stéréoisomères peuvent exister, mais je n'ai jamais constaté la présence de deux chlorhydrines différentes.

J'ai d'ailleurs vérifié que par oxydation la chlorhydrine cyclohexénique donnait bien l' α -chlorocyclohexanone.

A cet effet, j'ai pris :

Chlorhydrine cyclohexénique (P. M. = 134,5) ..	13 ^g ,50
Bichromate de potasse.....	10 ^g
Acide acétique.....	60 ^g
Solution de SO ³ H ² concentrée à 50 pour 100 ...	10 ^{cm³}

- Après avoir additionné peu à peu la chlorhydrine au mélange chromique, j'ai agité mécaniquement pendant 24 heures. On a ensuite chauffé 1 heure au bain-marie pour compléter la réaction. Un entraînement à la vapeur d'eau a permis de séparer un produit plus léger que l'eau qu'on a rassemblé à l'éther.

L'éther a été lavé d'abord au carbonate de soude à 5 pour 100, puis à l'eau. On a séché sur le sulfate de sodium anhydre et rectifié. On a obtenu 7^g,50 d'un produit passant à 88°-90° sous 16^{mm}. Rendement : 57 pour 100.

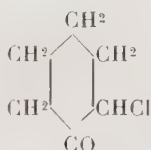
Refroidie, la portion 88°-90° cristallise et fond à 23°.

Dosage du chlore (Méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g , 3341	
Ag Cl.....	0 ^g , 2538	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁹ O Cl.
Cl pour 100.....	26,84	26,79

Afin d'identifier ce produit, j'ai préparé l' α -chlorocyclohexanone par action directe de la chlorurée sur la cyclohexanone. J'ai opéré de la façon suivante :

Chloro-cyclohexanone :



Ce corps avait déjà été préparé par Bouveault ⁽¹⁾ et Chereau en faisant agir du chlore sur la cyclohexanone : d'après ces savants, le produit formé est exclusivement le dérivé α , si l'on a soin de neutraliser l'acide chlorhydrique, qui donnerait des produits de condensation, en opérant en présence de carbonate de chaux; un meilleur rendement est encore obtenu en opérant avec le cyclohexanol. Le produit bout à 82°-83° sous 10^{mm} et fond à 23°.

Rotz et Grethe ont confirmé que, par action de 2^{mol} de chlore sur le cyclohexanol en présence d'eau et de carbonate de chaux, on obtenait l' α -cyclohexanone.

J'ai pris :

Solution aqueuse de chlorurée à 415 ^g par litre....	114 ^{cm} ³ (0 ^{mol} , 5)
Cyclohexanone (éb. 155°).....	49 ^g (0 ^{mol} , 5)

L'acidité exprimée en acide chlorhydrique était de 6^g par litre.

On agite mécaniquement, il se produit un dégagement gazeux assez considérable, mais après 2 jours il n'y a plus trace de chlore actif. On arrête l'opération, on décante et l'on entraîne les liqueurs

⁽¹⁾ C. R. Acad. Sc., t. 142, p. 1086.

à la vapeur d'eau, on épuise à l'éther la liqueur résiduelle; on réunit au produit décanté, on sèche sur sulfate de soude anhydre, on distille l'éther, puis on rectifie dans le vide.

On obtient dans une première rectification :

Une portion 60° à 80° sous 14^{mm};

Une portion 80° à 90° sous 14^{mm}.

Une deuxième rectification donne :

Une portion 95° à 96° sous 20^{mm}.

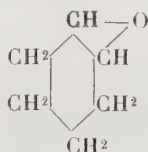
(La portion 95°-96° pèse 53g.)

Elle correspond à 80 pour 100 du rendement théorique; le reste est constitué par des produits de tête qui sont de la cyclohexanone non attaquée. Le produit se solidifie par refroidissement. Il fond à 23° et la partie solidifiée bout à 82° sous 13^{mm}.

L'identité des propriétés physiques de ce corps avec le produit obtenu par oxydation de la chlorhydrine permet d'affirmer que cette oxydation transforme bien en α -chlorocyclohexanone la chlorhydrine de formule prévue.

III. — Action de réactifs déchlorurants.

ALCALIS CAUSTIQUES. — *Oxyde de cyclohexyle* :



Brunel ⁽¹⁾ a préparé cet oxyde par action de la potasse sèche en présence d'éther anhydre sur l'iodhydrine obtenue par action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le cyclohexène.

D'après l'auteur, cet oxyde bout à 131°-132°; il s'hydrate facilement à 80° et très rapidement à 110°-115° pour donner le glycol correspondant.

Nous avons préparé ce produit en faisant agir de la potasse sur

(¹) *C. R. Acad. Sc.*, t. 137, p. 62.

la chlorhydrine en présence d'éther anhydre. On prend :

Chlorhydrine cyclohexénique ($\frac{1}{10}$ mol).....	13 ^g ,45
Potasse sèche.....	25 ^g
Ether anhydre, environ.....	50 ^{cm}

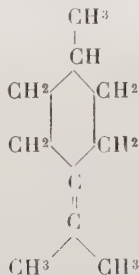
On agite mécaniquement et l'on constate un léger échauffement de la réaction; après 12 heures d'agitation, on filtre, on lave à l'éther, on distille l'éther, puis on rectifie le résidu. On obtient aisément un produit bouillant à 130°-132° et qui correspond à l'oxyde de Brunel; le poids obtenu est de 8^g, le rendement atteint 80 pour 100.

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL MENTHÉNIQUE-4.7 (C¹⁰H⁹Cl).

I. — Préparation.

Cette chlorhydrine n'a pas encore été décrite; elle correspond à un menthène, obtenu d'abord par Wallach, puis par Auvers et préparé récemment par M. Béhal (1).

Je l'ai obtenue moi-même par cette dernière méthode qui consiste à déshydrater par l'acide oxalique sec l'hydroterpinéol provenant de l'hydrogénation du terpinéol. Ce menthène, qui est le menthène-4,7 répond à la formule suivante :



Ses constantes étaient les suivantes :

$$\text{Éb.} = 170^{\circ} - 171^{\circ} \text{ sous } 760^{\text{mm}};$$

Densité à 19° = 0,8185;

Indice de réfraction :

$$N_{15} = 1,45912.$$

(1) C. R. Acad. Sc., t. 50, p. 1763.

J'ai pris :

Solution aqueuse neutre de chlorurée à	
76 ^g par litre.....	145 ^{cm³}
Acide acétique crist.....	15 ^{cm³}
Menthène (P. M. = 138).....	30 ^g (calc. 27)

La fixation de l'acide hypochloreux est assez rapide. Il suffit d'agiter 3 heures à l'agitateur mécanique. Les nombres obtenus dans les titrages successifs sont les suivants :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
h m	
0.15.....	39
0.45.....	57
1.45.....	78
4.00.....	99

A la fin de l'opération, le produit transformé est plus dense que l'eau et se rassemble au fond du flacon. On épuise à l'éther à trois reprises, lave au carbonate de soude à 5 pour 100, jusqu'à alcalinité, puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche l'éther et distille. Le résidu pèse 40^g, soit un rendement brut de 97 pour 100.

On rectifie dans le vide, on obtient trois portions :

La première bout à 80°-95° sous 15^{mm} et a une odeur de menthène;

La deuxième bout à 95°-100° et a une odeur de menthe;

La troisième bout à 110°-130° et est inodore.

Le produit, qui est distillé dans un ballon à col droit, passe en se décomposant en partie avec perte d'acide chlorhydrique. La portion la plus élevée 110°-130° est rectifiée à nouveau avec précaution dans un ballon de Wurtz au bain d'huile et lentement. On recueille une portion bouillant assez régulièrement à 120°-125° sous 14^{mm}.

Le produit présente l'odeur un peu piquante des dérivés chlorés.

Obtenu : 15g. Rendement : 40 pour 100.

Dosage du chlore (Dumas) dans portion 120" 125° sous 14^{mm}.

Poids de substance.....	0 ^g ,7385	
Poids de AgCl.....	0 ^g ,5628	
	Trouvé.	Calculé
		pour C ¹⁰ H ¹⁹ O.Cl.
Cl pour 100.....	18,83	18,63

Constantes physiques.

Densité (méthode du flacon) :

Poids du flacon plein d'eau à 4°.....	1,7725
» à 0°.....	1,8858
» à 21°.....	1,8536

$$\frac{d_0}{d_4} = 1,063; \quad \frac{d_{12}}{d_4} = 1,045.$$

Indice de réfraction (Pulfrich) :

$$\text{Déviation à } 20^\circ = 40^\circ 40'; \quad N^{20} = 1,48422.$$

Réfraction moléculaire :

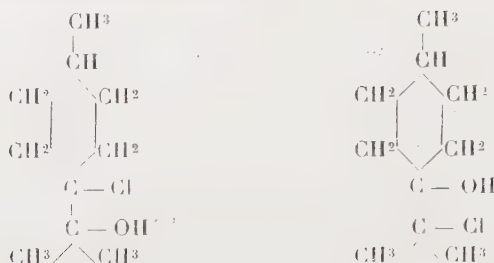
$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 52,49 \quad (\text{calculé } 52,17).$$

II. — Constitution.

J'ai essayé de démontrer la constitution de la chlorhydrine du menthène-4.7 en réalisant son oxydation, par le bichromate de potasse en milieu acétosulfurique. Mais l'examen des produits d'oxydation ne m'a amené à tirer aucune conclusion relativement à cette constitution.

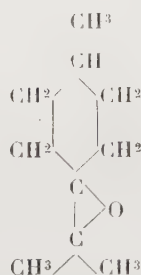
Il est d'ailleurs vraisemblable, étant donné qu'on se trouve en présence de deux carbones quaternaires, qu'il y a fixation de chlore et de l'oxydryle simultanément sur les deux carbones et que les deux chlorhydrines isomères de position existent dans le produit

isolé par action de la chlorurée :



III. — Action des alcalis.

Oxyde de menthyle :



Cet oxyde a été obtenu à la fois par traitement de la chlorhydrine à la potasse sèche en présence d'éther anhydre, et par traitement à la potasse alcoolique.

1^o *A la potasse sèche.* — On prend :

Chlorhydrine menthylique ($\frac{1}{10}$ mol).....	20 ^g
Potasse sèche.....	12 ^g
Ether anhydre, environ.....	100 ^{cm³}

On agite mécaniquement pendant 12 heures, on filtre, lave à l'éther et évapore les liquides étherés. Le résidu a une odeur de menthe. Distillé, il passe à 70°-80° sous 12^{mm} et à 180°-185° à la pression ordinaire. Obtenu : 8^g. Rendement : 53 pour 100.

2^o *A la potasse alcoolique.* — On prend :

Chlorhydrine menthylique ($\frac{1}{10}$ mol).....	20 ^g
Potasse pure.....	7 ^g
Alcool absolu.....	50 ^{cm³}

On effectue d'abord la solution de potasse dans l'alcool, on ajoute la chlorhydrine, puis on chauffe 2 heures au bain-marie; on étend d'eau avec environ 5^{vol}, puis on épuise à l'éther, on évapore l'éther. Le résidu qui a la même odeur que le précédent passe également à la distillation à 180°-185° à la pression ordinaire. Le produit bouillant à 180°-185° ne donne aucune combinaison cristallisée avec le chlorhydrate de semicarbazide; de plus, le chauffage pendant 12 heures avec l'acide sulfurique à 5 pour 100 pour tenter une isomérisation cétonique laisse le produit inaltéré; on se trouve bien en présence d'un oxyde stable.

Obtenu : 10^g. Rendement : 65 pour 100.

Combustion.

Poids de substance.....	0,3142	
Poids d'eau.....	0,3387	
Poids de CO ²	0,8928	
	Trouvé.	Calculé.
H pour 100.....	11,98	11,68
C ».....	77,60	77,92

MONOCHLORHYDRINE DU GLYCOL CAMPHÉNIQUE C¹⁰H¹⁶ClOH.

I. — Préparation.

Slawinski (1) par action de l'acide hypochloreux sur le camphène a obtenu un produit solide mélange de



Il n'a pas isolé la chlorhydrine à l'état de pureté, car dans le traitement à la potasse qu'il fait subir au mélange, c'est la chlorhydrine qui est détruite et le dérivé dichloré qui reste inaltéré.

J'ai opéré avec du camphène fondant à 52° obtenu par déshydratation du chlorhydrate de pinène avec l'acétate de soude acétique (Wallach), je l'ai purifié par cristallisation dans l'alcool;

(1) *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, 1905, p. 491-500.

j'ai mis en œuvre :

Solution neutre de chlorurée à 504 ^g par litre.	100 ^{cm} ³ (calc. 82)
Camphène (P. M. 136).....	60 ^g
Acide acétique cristallisable.....	60 ^{cm} ³

On dissout le camphène dans l'acide acétique et l'on ajoute la solution acétique à la chlorurée. Celle-ci est prise en quantité un peu supérieure à la théorie afin d'être assuré que tout le camphène est transformé, car la séparation ultérieure du camphène non attaqué d'avec la chlorhydrine serait difficile.

On agite le tout; au début il y a un échauffement assez notable et il est nécessaire de refroidir sous un courant d'eau. On termine en agitant mécaniquement.

La vitesse d'absorption de l'acide hypochloreux est donnée par le Tableau suivant :

Temps.	Quantités transformées pour 100.
15 minutes.....	18,5
30 »	25,5
60 »	30,2
2 heures.....	39,5
12 »	79,0
24 »	98,0

La réaction étant terminée, on étend d'eau et l'on épuise à l'éther à trois reprises. L'éther est lavé d'abord avec une solution de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ à 5 pour 100, puis à l'eau; on sèche sur le sulfate de soude anhydre et l'on évapore. Le résidu qui pèse 80^g en partant de 60^g de camphène constitue la chlorhydrine brute. On la purifie en distillant dans un courant de vapeur d'eau; il passe d'abord un peu de camphène, puis un produit qui distille dans le vide à 125°-130° sous 14^{mm}. Cette portion a l'odeur de camphre et cristallise immédiatement.

Point de fusion (au bain de $\text{SO}^1 \text{H}^2$) : 96° après recristallisation dans l'alcool.

Obtenu en partant de 60^g de camphène : 68^g. Rendement : 80 pour 100.

Dosage du chlore (méthode de Dumas).

Poids de substance.....	0 ^g . 4570
Poids de AgCl.....	0 ^g . 3642

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ ClOH.
Cl pour 100.....	19,70	18,83

Il y a vraisemblablement un peu de dérivé dichloré mélangé à la chlorhydrine.

Depuis que ce travail a été effectué, Henderson, Heilbron et Howie (1) ont annoncé avoir transformé avec un bon rendement le camphène en chlorhydrine par l'action de l'acide hypochloreux aqueux dilué. Mais il leur a fallu mettre en œuvre 1^l de solution hypochloreuse pour 5^g de camphène. Le point de fusion de la chlorhydrine obtenue était de 93°.

II. — Constitution.

J'ai tenté de déterminer la constitution de cette chlorhydrine en effectuant comme dans les cas précédents l'oxydation chromique.

J'ai pris :

Chlorhydrine camphénique (P. M. = 188,5).....	19 ^g
Bichromate de potasse.....	10
Acide acétique cristallisé.....	60
Solution de SO ³ H ² à 50 pour 100.....	10 ^{cm³}

On agite mécaniquement à froid pendant 24 heures, puis on achève la réaction en chauffant au bain-marie pendant 6 heures vers 80°. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau. Il passe un produit à odeur de camphre qui n'est pas acide et ne donne pas de coloration avec le réactif de Schiff; il cristallise par refroidissement.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 95°.

(1) *Chem. Soc.*, t. CV, 1914, p. 5.

Fusion 94°-95° obtenu 6g.

Dosage du chlore (méthode Dumas).

Poids de substance..... 05,3730

Poids de Ag Cl..... 08,2858

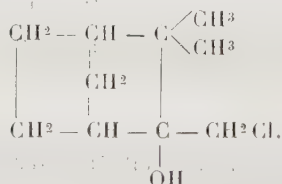
Cl pour 100..... Trouvé. Calculé
pour C¹⁰H¹⁵OCl.

Cl pour 100..... 18,95 19,63

Ce produit correspondait comme point de fusion et composition au camphre monochloré α. Fusion : 92°.

On pouvait donc présumer être en présence de ce dérivé, prévision qu'ont confirmé depuis les travaux de Henderson, lequel, ayant obtenu ce produit chloré par une méthode analogue à la mienne, l'a réduit en camphre par le zinc et l'alcool.

Au point de vue de la constitution de la chlorhydrine, on peut en conclure que l'oxydation a changé la nature du noyau, mais que l'absence dans cette oxydation de dérivés aldéhydiques ou acides montre également que l'oxhydryle ne se trouve pas sur le CH² terminal et que, par suite, la chlorhydrine doit répondre à la constitution suivante :



III. — Action des alcalis.

J'ai fait agir sur la chlorhydrine la potasse caustique en solution alcoolique.

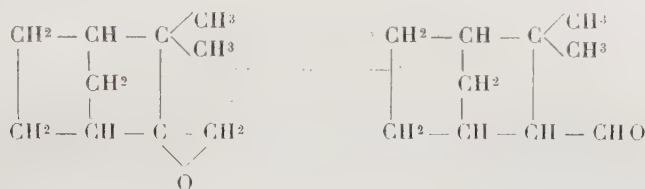
J'ai pris :

Chlorhydrine camphénique (P. M. = 188,5)..... 19g
Potasse caustique..... 6g
Alcool à 95..... 100cm³

On effectue d'abord la solution de la potasse dans l'alcool, puis on

ajoute la chlorhydrique. On chauffe 3 heures au bain-marie bouillant dans un ballon avec un réfrigérant à reflux. Au bout de ce temps, on entraîne à la vapeur d'eau; il passe un liquide qui présente les caractères d'un aldéhyde; en particulier, il recolore le réactif de Schiff; il est liquide et bout à 9°-95° sous 15^{mm}. Obtenu : 11%. Refroidi, il cristallise partiellement et la partie solide fond vers 70°; mais, à l'état liquide et au contact de l'air, il s'oxyde très facilement et se transforme alors en un produit solide à caractère acide.

Henderson a démontré que l'on se trouve dans ces conditions en présence de l'aldéhyde camphénylanique qui s'oxyde en l'acide correspondant; il est vraisemblable que l'oxyde d'éthylène transitoirement formé s'est isomérisé aussitôt sa formation d'après les schémas suivants :



Conclusion.

L'action de la chlorurée sur les fonctions éthyléniques dans la série cyclique fournit aisément les chlorhydrines correspondantes. L'oxyhydrile semble se porter de préférence sur le carbone le plus substitué et le plus voisin du noyau.

L'action des agents alcalins donne naissance aux oxydes d'éthylène qui, à part dans la série du camphre, paraissent beaucoup plus stables que dans la série acyclique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En résumé :

1° J'ai décrit un procédé de préparation de la monochlorurée qui offre l'avantage, sur le procédé primitif que j'avais indiqué avec M. Béhal, de ne pas exiger la séparation de la chlorurée du sein de la solution où elle s'est formée, de fournir un produit neutre,

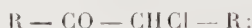
et donner un réactif qui, fonctionnant comme source d'acide hypochloreux, peut titrer jusqu'à 20 pour 100 d'acide hypochloreux.

2° J'ai étudié le rôle général de la chlorurée sur les fonctions éthylénique, aldéhydique, cétonique en examinant l'influence de l'acidité dans ces réactions et suis arrivé à l'obtention de combinaisons de la forme :

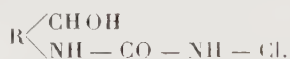
a. Pour la fonction éthylénique : rôle additif



b. Pour la fonction cétone : rôle substitutif

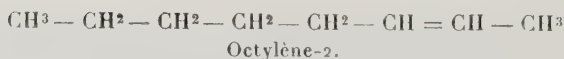
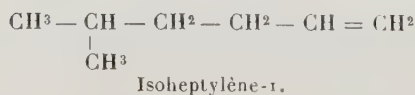
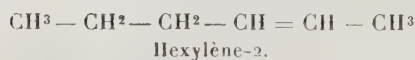
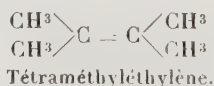
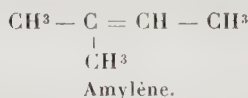


c. Pour la fonction aldéhyde : combinaisons complexes



3° J'ai examiné plus spécialement le rôle additif de la chlorurée sur la fonction éthylénique dans les séries acyclique et cyclique, en déterminant dans chaque cas particulier les vitesses de fixation de l'acide hypochloreux.

4° Dans la série acyclique, j'ai porté l'effort de mes recherches sur les carbures suivants :



J'ai obtenu les chlorhydrines correspondantes avec des rendements variant entre 60 et 70 pour 100.

5° J'ai étudié pour chacune de ces chlorhydrines la position respective des groupements Cl et OH dans la molécule et suis arrivé aux conclusions suivantes :

a. Quand les carbones qui supportent la fonction éthylénique sont de substitution inégale, l'oxydyle se porte de préférence sur le carbone le plus substitué ;

b. Quand les carbones qui supportent la fonction éthylénique sont de substitution égale, l'oxydyle se porte de préférence sur le carbone le plus éloigné de l'extrémité de la chaîne ;

c. Quand la fonction éthylénique est terminale, le chlore se porte de préférence sur le carbone primaire et l'oxydyle crée une fonction alcool secondaire.

J'ai généralement déterminé ces constitutions par oxydation chromique, ce qui m'a permis d'obtenir des cétones chlorées qui n'avaient pas encore été préparées.

6° J'ai également étudié pour chacune des chlorhydrines l'action de réactifs susceptibles d'enlever les éléments de l'acide chlorhydrique (alcalis, carbonates alcalino-terreux, amines cycliques, etc.) et j'ai pu préciser les conditions suivantes d'obtention soit des oxydes d'éthylène, soit des cétones, soit encore des glycols :

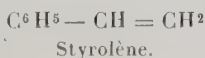
a. Si le milieu est alcalin et si l'opération se fait à basse température, on obtient l'oxyde d'éthylène correspondant ;

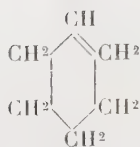
b. Si le milieu est alcalin, mais que l'élévation de température soit suffisante, on peut dans certains cas obtenir la cétone par suite de la transposition moléculaire de l'oxyde d'éthylène primitivement formé ;

c. Si le milieu a des tendances à devenir acide par suite de la dissociation du chlorure formé par combinaison du chlore avec la base mise en jeu, on obtient encore la cétone ;

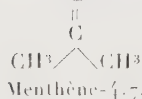
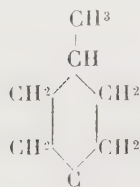
d. Si le milieu reste neutre et qu'on se trouve en présence d'eau, on peut obtenir le glycol, si l'oxyde d'éthylène a la faculté de s'hydrater dans les conditions opératoires.

7° Dans la série cyclique, j'ai examiné l'action de la chlorurée sur les carbures suivants :

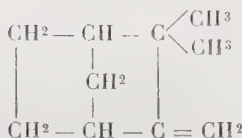




Cyclohexène.



Menthène-4.7.



Camphène.

Les chlorhydrines se forment avec des rendements variant entre 50 et 80 pour 100.

8° Dans cette série, l'oxyhydryle se place de préférence sur le carbone le plus substitué et attaché au noyau.

9° L'action des alcalis en milieu étheré ou alcoolique dilué donne les oxydes d'éthylène correspondants et ces oxydes paraissent beaucoup plus stables que dans la série acyclique.

Exception doit être faite pour le camphène où l'action des oxydants sur la chlorhydrine modifie la nature du noyau qui passe dans la série du camphre et où l'oxyde d'éthylène se transpose instantanément en aldéhyde camphénylanique.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 mars 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 mars 1920.

Pour le Vice-Recteur de l'Académie :

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,
ISTRIA.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

PHYSIQUE. — Détermination des masses moléculaires par les méthodes physiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 mars 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 mars 1920.

Pour le Vice-Recteur de l'Académie :

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,
ISTRIA.

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}.

Quai des Grands-Augustins, 55.

52291-20
